

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

CASSIA APARECIDA GOBETI DOS SANTOS

**UMA NOVA ABORDAGEM NA EQUAÇÃO DE DISPERSÃO DE POLUENTES
ATMOSFÉRICOS USANDO A TRANSFORMAÇÃO GÁS PARTÍCULA E A
DIFUSÃO ANÔMALA**

VITÓRIA
2019

CASSIA APARECIDA GOBETI DOS SANTOS

**UMA NOVA ABORDAGEM NA EQUAÇÃO DE DISPERSÃO DE POLUENTES
ATMOSFÉRICOS USANDO A TRANSFORMAÇÃO GÁS PARTÍCULA E A
DIFUSÃO ANÔMALA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Poluição do Ar.

Orientador: Prof. Dr. Davidson Martins
Moreira

VITÓRIA

2019

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

A Deus, amigo e mestre, que conduziu todo meu caminho me dando força e graça para a realização desse trabalho. Se fez presente de tantas formas e rostos

Aos meus pais, que tanto amo, e são meu porto seguro nessa jornada chamada vida.

Ao meu orientador, Prof. Davidson Martins Moreira, por toda paciência, generosidade e conhecimentos compartilhados durante a orientação desse trabalho. Deixo minha profunda admiração pelo profissional e ser humano que tive a honra de conhecer.

Aos amigos que tornaram essa jornada mais “leve” e por tantas vezes me ouviram, em especial a Fátima, Rayane, Joelia, Polyana, Marcela, João, Lais e Pedro. Ao meu namorado, Marcos, por todo apoio e paciência na reta final dessa pesquisa.

Ao colega Edilson, pelo ensinamento compartilhado. Estendo esse agradecimento aos colegas e professores do PPGEA, sempre dispostos a ajudar.

Ao Ifes *campus* Piúma, pela confiança e apoio nessa pesquisa.

*Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que
você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo.*
(Martin Luther King)

RESUMO

Nesta pesquisa é proposta uma nova equação de advecção-difusão fracionária que descreve a dispersão atmosférica de contaminantes incluindo a formação de poluentes secundários (dióxido de enxofre e sulfato) e seus processos de remoção na atmosfera. Propõe-se o uso da metodologia usada por Alam e Seinfeld (1981), que utiliza álgebra linear para desacoplar o sistema de equações do poluente secundário. Para resolver as equações encontradas, usa-se o método ADMM (Advection Diffusion Multilayer Model), que consiste numa solução semi-analítica baseada na discretização da camada limite planetária (CLP) em sub-camadas, de modo que a equação de difusão-advecção pode ser resolvida usando a transformada de Laplace e a técnica GITT em uma camada limite planetária verticalmente não homogênea. As simulações mostram a influência da deposição seca e úmida, incluindo a ordem da derivada, sobre a concentração dos poluentes primário e secundário, representando um avanço no entendimento do processo de dispersão de poluentes na atmosfera com menor custo computacional devido à característica semi-analítica da solução.

Palavras-chave: Dispersão atmosférica. Equação de advecção-difusão. Poluentes primário e secundário. Derivada fracionária.

ABSTRACT

In this research it is proposed a new equation of fractional diffusion-advection which describes the atmospheric dispersion of contaminants including the formation of secondary pollutants (sulfur dioxide and sulfate) and their removal processes in the atmosphere. It is proposed to use the methodology used by Alam and Seinfeld (1981), which uses linear algebra to decouple the system of equations from the secondary pollutant. To solve the equations found, it uses the ADMM (Advection Diffusion Multilayer Model) method, which consists of a semi-analytical solution based on the discretization of the planetary boundary layer (CLP) in sub-layers, so that the diffusion-advection equation can be solved using the Laplace transform and the technician GITT in a planetary boundary layer vertically nonhomogeneous. Simulations proves the influence of dry and wet deposition, including the order of the derivative, on the concentration of primary and secondary pollutants, representing step forward in the understanding of the pollutants dispersion in the atmosphere with lower computational costs due to semi-analytical solution characteristic.

Keywords: Atmospheric dispersion. Advection-diffusion equation. Primary and secondary pollutants. Fractional derivatives.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da Troposfera	28
Figura 2 – Evolução da CLP em relação ao tempo.....	29
Figura 3 – Variação de temperatura potencial θ e velocidade média do vento u com altura na CLC	30
Figura 4 – Ciclo do Enxofre	33
Figura 5 – Prováveis áreas de deposição das diferentes frações de material particulado no sistema respiratório humano	37
Figura 6 – Pluma dispersada em uma CLE	38
Figura 7 – Percorso da pluma acima da Camada Limite Estável	38
Figura 8 – Dispersão de uma pluma emitida em uma CLP noturna e interceptada pela evolução de uma Camada de Mistura	39
Figura 9 – Forma do Espectro de Energia Tridimensional $E(k, t; z)$ em função do número de onda k para uma turbulência bem desenvolvida.....	40
Figura 10 – Representação esquemática do modelo ADMM.....	56
Figura 11 – Aproximação stepwise para o coeficiente de difusão vertical adimensional	56
Figura 12: Fluxograma resumindo as etapas usadas para encontrar a solução do poluente secundário.....	77
Figura 13 – Convergência da solução para a equação do poluente primário com $k = 0.05 \text{ h}^{-1}$, considerando a deposições seca e úmida	80
Figura 14 – Gráfico da concentração dos poluentes primário e secundário em função da distância da fonte, para altura da fonte de 200m para $\alpha=1$ e 0.98 e $k=0,01\text{h}^{-1}$ e $0,05\text{h}^{-1}$, sem deposições seca e úmida.....	80
Figura 15 – Gráfico da concentração dos poluentes primário e secundário em função da distância da fonte, para altura da fonte de 200m para $\alpha=1$ e 0.98 e $k=0,01\text{h}^{-1}$ e $0,05\text{h}^{-1}$, com deposições seca e úmida.....	82
Figura 16 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para distâncias de 45km e 450 km, com e sem deposições seca e úmida, para $\alpha= 1,00$ e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$	83
Figura 17 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distâncias de 45km e 450 km, com deposições seca e úmida, para $\alpha= 1,00; 0,99; 0,98; 0,97$ e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$	85

Figura 18 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 1km com deposições seca e úmida para $\alpha= 1,00$ e $0,98$ e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$	86
Figura 19 – – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 10km com deposições seca e úmida para $\alpha= 1,00$ e $0,98$ e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$	86
Figura 20 – – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 20km com deposições seca e úmida para $\alpha= 1,00$ e $0,98$ e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$	87
Figura 21 – Isolinhas das concentrações dos poluentes primário e secundário ($k = 0.05 \text{ h}^{-1}$) com parâmetro de derivada inteiro e fracionário (deposição seca e úmida): a) $k_g = 0$ e $\alpha = 1.00$; b) $k_g = 0$ e $\alpha = 0.98$; c) $k_g = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $\alpha = 1.00$; d) $k_g = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $\alpha = 0.98$; e) $k_g = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_p = 10^{-4}$ e $\alpha = 1.00$; e f) $k_g = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_p = 10^{-4}$ e $\alpha = 0.98$	88
Figura 22 – Isolinhas das concentrações dos poluentes primário e secundário com parâmetro de derivada inteiro e fracionária considerando $k = 0.05 \text{ h}^{-1}$, $k_g = 10^{-5}$ e $k_p = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: a) e c) $\alpha = 1.00$	89
Figura 23 – Gráfico da concentração dos poluentes primário e secundário em função da distância da fonte, para altura da fonte de 200m para $\alpha=1$, $0,99$ e 0.98 e $x=50\text{km}$	90
Figura 24 – Gráfico da concentração dos poluentes primário e secundário em função da distância da fonte, para altura da fonte de 200m para $\alpha=1$ e 0.98 e $k = 0,01 \text{ h}^{-1}$	91
Figura 25 – Gráfico da concentração dos poluentes primário e secundário em função da distância da fonte, para altura da fonte de 200m para $\alpha=1$ e 0.98 e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$	91
Figura 26 – Gráfico da concentração dos poluentes primário e secundário em função da distância da fonte, para altura da fonte de 200 m para $\alpha=1$ e 0.98 e $k = 0,01 \text{ h}^{-1}$, considerando deposições seca e úmida	92
Figura 27 – Gráfico da concentração dos poluentes primário e secundário em função da distância da fonte, para altura da fonte de 200m para $\alpha=1$ e 0.98 e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$, considerando deposições seca e úmida	93
Figura 28 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 45 km com e sem deposições seca e úmida e para $\alpha= 1,00$	94
Figura 29 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 450 km com e sem deposições seca e úmida e para $\alpha= 1,00$	94
Figura 30 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 45 km e para várias ordens da derivada ($\alpha= 1,00, 0,99$ e 0.98), considerando as deposições seca e úmida	95

Figura 31 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância 450 km e para várias ordens da derivada ($\alpha= 1,00, 0,99$ e $0,98$), considerando as deposições seca e úmida.....	96
Figura 32 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 1km e para várias ordens da derivada ($\alpha= 1,00$ e $0,98$), considerando as remoções seca e úmida.	96
Figura 33 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 10km e para várias ordens da derivada ($\alpha= 1,00$ e $0,98$), considerando as remoções seca e úmida.....	97
Figura 34 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 20km com remoção por via úmida para várias ordens do derivado ($\alpha= 1,00$ e $0,98$)	98

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Dados para a validação do modelo

79

LISTA DE SIGLAS

ADMM	<i>Advection Diffusion Multilayer Model</i>
CLC	Camada limite convectiva
CLE	Camada limite estável ou noturna
CLP	Camada limite planetária
CLS	Camada limite superficial
GITT	<i>Generalized Integral Transform Technique</i>
GILTT	<i>Generalized Integral Laplace Transform Technique</i>
MP	Material particulado
MPS	Material particulado em suspensão

LISTA DE SÍMBOLOS

B	Concentração da equação auxiliar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
C	Concentração do poluente primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
C_p	Concentração do poluente secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
\hat{C}_h	Solução homogênea
\hat{C}_p	Solução particular
\hat{C}_g	Solução geral
D	Operador diferencial
g	Aceleração da gravidade (m/s^2)
H_s	Altura da fonte (m)
h	Altura da CLP (m)
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
\bar{k}	Constante de Von Karmán
k	Taxa de conversão do poluente primário (h^{-1})
k_g	Taxa de remoção do poluente primário (s^{-1})
k_p	Taxa de remoção do poluente secundário (s^{-1})
K_x	Coeficiente de difusão turbulenta na direção x (m^2/s)
K_y	Coeficiente de difusão turbulenta na direção y (m^2/s)
K_z	Coeficiente de difusão turbulenta na direção z (m^2/s)
L	Comprimento de Monin-Obukhov (m)
\mathcal{L}	Transformada de Laplace
Q	Taxa de Emissão (g/s)
S	Termo fonte
SO_2	Dióxido de enxofre
SO_4	Sulfato de enxofre
u	Componente de velocidade do vento na direção x (m/s)
u_*	Velocidade de fricção na superfície (m/s)
$\overline{u'c'}$	Fluxo turbulento de poluentes na direção longitudinal (g/sm^2)
v	Componente de velocidade do vento na direção y (m/s)
v_d	Velocidade de deposição do poluente primário (cm/s^{-1})
v_{dp}	Velocidade de deposição do poluente secundário ($\text{cm}/\text{s}-1$)

$\overline{v'c'}$	Fluxo turbulento de poluentes na direção lateral (g/sm^2)
w	Componente de velocidade do vento na direção z (m/s-1)
$\overline{w'c'}$	Fluxo turbulento de poluentes na direção vertical (g/sm^2)
w	Componente de velocidade do vento na direção z (m/s-1)
x	Distância da fonte (m)
z	Altura acima da superfície (m)
${}_aJ_x^\alpha$	Integral Fracionária de Riemann-Liouville
${}_aD_x^\alpha$	Operador diferencial fracionário de Riemann-Liouville
${}_a^CD_x^\alpha$	Operador diferencial fracionário de Caputo

Caracteres Gregos

δ	Delta de Dirac
α	Expoente fracionário
Γ	Função Gama
Ψ_m	Função estabilidade
λ_i	Autovalores associados ao problema de Sturm-Liouville
$\psi_i(y)$	Autofunções associados ao problema de Sturm-Liouville
Δz	Tamanho das subcamadas (m)
$\frac{\partial^\alpha}{\partial x_i^\alpha}$	Derivada parcial fracionária de Riemann-Liouville
$\frac{{}^c \partial^\alpha}{\partial x_i^\alpha}$	Derivada parcial fracionária de Caputo
θ	Temperatura potencial média (K)
α_p	Intensidade da turbulência

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
1 OBJETIVOS	20
1.1 GERAL	20
1.2 ESPECÍFICOS	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
3.1 CAMADA LIMITE PLANETÁRIA	28
3.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	31
3.2.1 Dióxido de enxofre	32
3.2.1.1 <i>Efeitos à saúde</i>	33
3.2.2 Material particulado	34
3.2.2.1 <i>Classificação e fontes</i>	34
3.2.2.3 <i>Efeitos do MP para a saúde</i>	37
3.3 DISPERSÃO DE POLUENTES NA ATMOSFERA	37
3.4 TURBULÊNCIA	39
3.5 DEPOSIÇÃO SECA E ÚMIDA	41
3.6 CÁLCULO FRACIONÁRIO	43
3.6.1 Contexto	44
3.6.2 Integração	45
3.6.3 Derivação	45
3.6.4 Transformada de Laplace para derivadas fracionárias	46
4 DESCRIÇÃO DO MODELO	49
4.1 A EQUAÇÃO DE ADVECÇÃO-DIFUSÃO	49
4.2 O MODELO MATEMÁTICO	53
4.3 TÉCNICA ADMM	55
4.4 TÉCNICA GITT	57
5 SOLUÇÃO DO PROBLEMA	60
5.1 SOLUÇÃO DO MODELO BIDIMENSIONAL	60
5.1.1 Solução das equações bidimensionais desacopladas	63

5.1.1.1 Solução homogênea.....	64
5.1.1.2 Solução particular.....	64
5.1.2 Inversão da transformada de Laplace	68
5.2 SOLUÇÃO DO MODELO TRIDIMENSIONAL.....	69
5.2.1 Solução para as equações desacopladas.....	70
5.2.1.1 Solução homogênea.....	73
5.2.1.2 Solução particular.....	74
5.2.2 Inversão da transformada de Laplace	76
6 PARAMETRIZAÇÕES E RESULTADOS	78
6.1 COEFICIENTE DE DIFUSÃO TURBULENTA	78
6.2 COEFICIENTE DE DIFUSÃO LATERAL.....	78
6.3 PERFIL DO VENTO	78
6.5 RESULTADOS BIDIMENSIONAIS.....	79
6.6 RESULTADOS TRIDIMENSIONAIS.....	90
6.7 DISCUSSÕES	98
CONCLUSÃO	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é um problema de grande relevância que afeta todo o meio ambiente, inclusive os seres humanos. Por esse motivo, o desenvolvimento de meios para medir, quantificar e prever a concentração de poluentes vem sendo alvo de muitas pesquisas. Há duas formas para estimar as concentrações de poluentes: por meio de técnicas de medição com o uso de instrumentos e usando a modelagem matemática. A utilização de instrumentos para medir as concentrações pode ter um custo elevado, além de nem sempre ser viável. A modelagem matemática, por sua vez, vem sendo uma grande aliada, pois auxilia não apenas na estimativa das concentrações já lançadas, como também na previsão da concentração de poluentes que poderão ser emitidos por novos empreendimentos.

Os problemas ambientais causados pela poluição do ar são complexos, de longo alcance e afetam muitos processos naturais, além de influenciarem fortemente o equilíbrio ecológico. Por conseguinte, nos últimos anos, a dispersão atmosférica de poluentes tem sido muito estudada nos países industrializados com a finalidade de compreender seu processo e seu impacto nos vários ecossistemas envolvidos (MOREIRA; VILHENA, 2009). Moraes (2004) reforça: “quantificar as emissões atmosféricas ainda é uma tarefa difícil, pois os escoamentos na baixa atmosfera são governados pela turbulência, cuja física ainda permanece longe de ser completamente compreendida”. Consequentemente, estimar concentrações nem sempre é uma tarefa fácil, ainda que seja usada a modelagem matemática. Em alguns casos, o custo computacional é muito elevado e, por isso, se faz necessário pesquisar novos métodos de resolução, a fim de obter resultados mais satisfatórios. Além disso, duas questões são importantes: considerar a transformação química que pode ocorrer em um poluente primário (como o dióxido de enxofre (SO_2)) para formar poluentes secundários (como os sulfatos (SO_4^{2-}) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4)) e estimar a dispersão deles, já que podem causar efeitos adversos e, frequentemente, sérios à saúde, exigindo um estudo e uma modelagem mais eficientes (SEINFELD; PANDIS, 1997).

Uma das formas pela qual ocorre a liberação do dióxido de enxofre para a atmosfera é pela combustão de substâncias que contêm enxofre na composição, o que pode ocorrer tanto na indústria quanto em veículos. Acredita-se que cerca de 80% do SO_2 presente na atmosfera decorra da queima incompleta de combustíveis fósseis. Sua presença em índices elevados pode provocar efeitos adversos à saúde humana, tais como aumento na produção de muco, desconforto na respiração e agravamento de problemas respiratórios e cardiovasculares. Por essa razão, há uma grande preocupação em manter o ar dentro dos padrões adequados,

estabelecidos pela resolução CONAMA nº 491/2018. Não menos problemático, o sulfato de enxofre também é uma grande preocupação pelo seu efeito sobre as mudanças climáticas (IPCC, 2007) e seu papel nos processos físicos e químicos atmosféricos (SIPILA et al., 2010; WANG et al., 2016). Esse é um dos principais componentes das partículas inaláveis (MP_{10}) e, quando incorporado aos aerossóis, é associado a muitos problemas, como redução da visibilidade e corrosão de estruturas e edificações. Os aerossóis têm influência substancial na saúde pública, na visibilidade, no ecossistema e no clima e podem ser emitidos diretamente para a atmosfera (aerossóis primários) ou nela produzidos por meio da conversão gás-partícula (aerossóis secundários).

Os processos naturais de remoção do dióxido de enxofre e sulfato particulado incluem deposição seca e úmida. A deposição seca é o processo de remoção pelo qual um poluente é absorvido pela superfície da Terra, podendo atingir plantas, solo e corpos d'água. Na deposição úmida, o poluente é liberado na superfície via precipitação, o que pode acarretar problemas de poluição associados ao aumento da acidez nas chuvas (SEINFELD; PANDIS, 1997).

Observa-se que a equação de dispersão atmosférica de um poluente primário é linear; logo, sua solução com parâmetros constantes é teoricamente fácil. No entanto, a transformação de um poluente primário em secundário tem equações acopladas, tornando o problema mais difícil de ser resolvido analiticamente. Astarita et al. (1979), Alam e Seinfeld (1981) e Shukla e Chauhan (1988) propuseram uma metodologia para dissociar o sistema, resultando em uma transformação linear envolvendo concentrações do poluente primário, e uma equação auxiliar, cuja resolução é semelhante à do poluente primário. Essa metodologia será usada neste trabalho.

Apesar dos avanços significativos nas soluções analíticas da equação advecção-difusão nos problemas atmosféricos, a literatura não apresenta novos trabalhos relacionados à transformação de um poluente primário em secundário (gás-partícula) utilizando soluções analíticas ou semi-analíticas. Paralelamente a isso, nos últimos anos, tem surgido uma forte motivação nas diferentes áreas do conhecimento para o uso de equações de ordem não inteira (MEERSCHAERT; TADJERAN, 2004; SCHUMER et al., 2009), isto é, derivadas fracionárias (DEBNATH, 2003); por conseguinte, soluções de ordem fracionária para a equação de advecção-difusão vêm sendo propostas.

O cálculo fracionário se tornou uma ferramenta muito útil para estudar difusão anômala e outros processos de transporte. A poluição atmosférica causada por recursos naturais ou efeitos antropogênicos é um exemplo de problema que tem sido sistematicamente

modelado por equações diferenciais tradicionais (de ordem inteira). Há, no entanto, uma lacuna na literatura para soluções analíticas de equações diferenciais de ordem fracionária sobre a dispersão de poluentes atmosféricos. O primeiro trabalho com tal abordagem foi realizado por Goulart et al. (2017), no qual a solução foi obtida pelo método de separação de variáveis, e o segundo, por Moreira e Moret (2018), no qual foi obtida utilizando a técnica de transformações integrais. Ressalta-se que as soluções obtidas nesses trabalhos foram para equações bidimensionais e somente para o caso da dispersão atmosférica de um gás.

Neste ponto, deve-se notar que o efeito de memória, importante em regiões próximas a fontes altas e no nível do solo, tem sido geralmente levado em consideração pela difusividade vertical do vento, dependendo da distância da fonte. Sobre isso, é possível mencionar os trabalhos de Sharan et al. (1996), Degrazia et al. (2001) e Moreira et al. (2014). Um aspecto importante para a proposta deste trabalho é que o efeito de memória pode ser introduzido pela derivada fracionária. Com essa modificação na estrutura matemática da equação advecção-difusão tradicional proposta por Goulart et al. (2017), é possível avançar no entendimento do processo de dispersão de poluentes atmosféricos obtendo uma solução analítica, o que representa um importante passo na modelagem da dispersão anômala na atmosfera (MOREIRA; MORET, 2018).

Com base em tais pesquisas, este trabalho pretende contribuir para o avanço científico, propondo uma solução para o problema da transformação gás-partícula pela resolução das equações de advecção-difusão bidimensional e tridimensional considerando derivadas fracionárias. Para tanto, esta tese foi estruturada da seguinte forma:

- no Capítulo 1 apresentam-se os objetivos gerais e específicos que se pretendem alcançar;
- no Capítulo 2 apresenta-se uma breve revisão bibliográfica, contendo os trabalhos sobre metodologias de solução para a equação de advecção-difusão, para a equação de transformação gás-partícula e uso do cálculo fracionário na equação de advecção-difusão;
- no Capítulo 3 expõe-se a fundamentação teórica com temas que serão utilizados na pesquisa, como uma breve revisão sobre Camada Limite Planetária, mecanismos de remoção de poluentes (SO_2 e material particulado) e o cálculo fracionário;
- no Capítulo 4 descreve-se o modelo matemático e as técnicas ADMM e GITT utilizados neste trabalho;

- no Capítulo 5 apresentam-se as soluções das equações advecção-difusão bidimensionais e tridimensionais fracionárias na formação de um poluente secundário, com base no conhecimento e nas técnicas apresentadas nos capítulos anteriores;
- no Capítulo 6 apresentam-se os dados que serão usados para as simulações realizadas e os resultados obtidos nas soluções das equações propostas;
- em seguida, apresentam-se as conclusões e as perspectivas alcançadas a partir dos resultados obtidos;
- e, finalmente, enumeram-se as referências usadas para a construção desta pesquisa.

1 OBJETIVOS

1.1 GERAL

- Encontrar soluções para as equações de advecção-difusão fracionárias para poluentes primários e secundários;

1.2 ESPECÍFICOS

- Desacoplar a equação do poluente secundário e encontrar uma relação que facilite sua resolução;
- Resolver as equações de advecção-difusão fracionárias;
- Avaliar o desempenho das soluções;
- Compreender o uso das derivadas fracionárias nas equações de advecção-difusão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As soluções para a equação de advecção-difusão possuem uma longa trajetória em que busca-se cada vez mais modelos que representem de forma mais real o que acontece na atmosfera. Nesta seção, apresentam-se uma breve revisão sobre as soluções da equação de advecção-difusão que foram encontradas, sem considerar as transformações gás-partícula. Aborda-se também sobre os poluentes secundários no qual alguns trabalhos foram desenvolvidos para apresentar soluções para a equação de advecção-difusão considerando as transformações gás-partículas, bem como a influência desses poluentes na atmosfera. Apresentam-se o uso da derivada fracionária nas equações para a modelagem de sistemas complexos de dispersão de poluentes, no qual considera-se a difusão anômala.

Fick, na metade do século XIX, foi o primeiro a determinar a solução para a equação de advecção-difusão usando o método Gaussiano. Para isso, considerou constantes o coeficiente de difusão e a velocidade do vento (em relação à altura), bem como adotou as condições de contorno com fluxos nulos dos poluentes no limite inferior e superior da camada limite planetária (CLP). Essas condições são, até hoje, as mais usadas nas soluções analíticas da equação de advecção-difusão.

Dando continuidade aos estudos sobre soluções para a equação de advecção-difusão, Roberts (1923) encontrou uma solução bidimensional, em que a velocidade do vento u e o coeficiente de difusão vertical K_z atendem uma lei de potência em função da altura z , como segue:

$$u = u_1 \left(\frac{z}{z_1} \right)^m ; \quad K_z = K_1 \left(\frac{z}{z_1} \right)^n \quad (1)$$

sendo z_1 o ponto em que u_1 e K_1 são avaliados, m e n variam entre 0 e 1.

Scriven e Fisher (1975) sugeriram uma solução usando u constante e a seguinte parametrização para K_z :

$$K_z = z, \quad \text{para } 0 \leq z \leq z_t \quad \text{e} \quad K_z = K_z(z_t), \quad \text{para } z_t \leq z \leq z_i \quad (2)$$

em que z_t é uma altura pré-determinada.

No mesmo ano, uma solução bidimensional foi publicada por Yeh e Huang (1975), mas para fontes elevadas e com u e K_z seguindo os perfis de potência. Foi considerada uma atmosfera sem contorno, ou seja, $K_z \frac{\partial C}{\partial z} = 0$ em $z = \infty$.

Nieuwstadt (1980) apresentou uma solução transiente utilizando o coeficiente de difusão:

$$K_z = Gu_* z \left(1 - \frac{z}{h}\right) \quad (3)$$

em que G é uma constante e u_* é a velocidade de fricção. No ano seguinte, essa solução foi ampliada considerando-se o aumento da camada limite.

Koch (1989) apresentou uma solução analítica bidimensional considerando uma fonte no nível do solo e tomando perfis de potência para a velocidade do vento e os coeficientes de difusão; além disso, a deposição foi imaginada utilizando funções hipergeométricas.

A primeira solução tridimensional foi apresentada por Chrysikopoulos et al. (1992). Eles desenvolveram a solução para o transporte de emissões sem empuxo de uma fonte contínua no nível do solo considerando os perfis abaixo – descritos por Roberts (1923), mas incluindo-se, nesse caso, a deposição como um mecanismo de remoção:

$$u = u_1 \left(\frac{z}{z_1}\right)^m, \quad K_z = K_1 \left(\frac{z}{z_1}\right)^n \quad (4)$$

No mesmo ano Van Ulden (1992) supôs a emissão instantânea, apresentando uma solução aproximada que descreve o campo de concentração como soma de “*puffs*”.

A transformada de Laplace foi usada por Moura et al. (1995), que propuseram uma solução analítica para a dispersão de contaminantes passivos em uma camada limite estável (CLE) ou noturna. Usou-se também um coeficiente de difusão constante dado por Degrazia e Moraes (1992).

A solução para o caso bidimensional estacionário foi apresentada por Moreira (1996), usando a técnica ADMM, que consiste na discretização da CLP em N subcamadas, na qual em cada uma resolve-se a equação de advecção-difusão utilizando a transformada de Laplace, tomando-se valores médios para os coeficientes de difusão e velocidade do vento. Assim, o problema inicial foi trocado por um conjunto de problemas com coeficientes constantes que são ligados por condições de continuidade de concentração e fluxo de contaminantes nas

interfaces. A partir deste momento o método ADMM foi consolidado e usado em várias pesquisas.

Ferreira Neto (2003) utilizou o método ADMM para resolver a equação de advecção-difusão e estimar o campo de concentração de poluentes na camada limite convectiva (CLC). Esse método foi aplicado em muitos estudos no ano de 2004, entre eles, Costa (2004) e Buligon (2004) resolveram a equação unidimensional transiente e bidimensional estacionária, considerando fechamento não Fickiano da turbulência. Mais adiante, Costa et al. (2006) apresentaram uma solução analítica tridimensional considerando o estado estacionário.

Posteriormente, Costa et al. (2007) desenvolveram uma solução tridimensional para simular a dispersão de poluentes radioativos em turbulência não homogênea, usando o estado estacionário. Nesse trabalho, combinou-se dos métodos ADMM e GITT para encontrar a solução.

Um modelo numérico tridimensional tendo por objetivo de simular o processo de dispersão de poluentes emitidos de fontes pontuais contínuas, foi apresentado por Arbage et al. (2006). Nesse caso, levou-se em consideração a dispersão e o transporte do dióxido de enxofre (SO₂) emitido pela usina termelétrica Presidente Médici em Candiota/RS.

Moreira et al. (2006) usaram a técnica GILTT (Generalized Integral Laplace Transform Technique) para apresentar uma solução analítica bidimensional para a equação de advecção-difusão a fim de simular a dispersão de poluentes numa CLP não estacionária.

Park e Baik (2008) resolveram analiticamente a equação de advecção-difusão para uma fonte ao nível do solo, utilizando o método de sobreposição e considerando os perfis de potência para a velocidade do vento e o coeficiente de difusão como seguem:

$$u(z) = az^p, \quad K_z(z) = bz^n \quad (5)$$

Baetens et al. (2009) desenvolveram um modelo de previsão com a finalidade de avaliar os riscos ambientais oriundos de aplicações de pulverização, partindo da equação de advecção-difusão e utilizando o perfil logarítmico para as condições de vento. Neste mesmo ano, Tirabassi et al. (2009) divulgaram uma solução bidimensional estacionária para a equação de advecção-difusão usando a técnica GILTT.

Uma solução para a equação de advecção-difusão considerando estado estável foi encontrada por Moreira et al. (2010), no qual utilizaram o método ADMM. Essa solução permite simular a dispersão vertical da poluição do ar com deposição no solo. Buske et al.

(2012) desenvolveram uma solução tridimensional para uma camada limite atmosférica não homogênea.

Outra solução da equação de advecção-difusão bidimensional usando o método GILTT foi apresentada por Gonçalves et al. (2013). Realizou-se uma abordagem diferenciada na expansão da série da equação de advecção-difusão e usando como problema auxiliar as funções de Bessel, denominando essa abordagem de GILTTB. O estudo comparou através de uma análise, os resultados obtidos através da nova técnica GILTTB com o método GILTT, conseguindo uma diferença significativa para a fonte baixa, na qual a técnica GILTTB converge de maneira mais rápida.

Moreira et al. (2014) desenvolveram uma solução da equação de advecção-difusão atmosférica, supondo a velocidade do vento como uma função da altura vertical e o coeficiente de difusão como uma função da distância a favor do vento, a partir da fonte. No estudo, comparou-se o coeficiente de difusão vertical em função da distância da fonte, conforme sugerido por Degrazia et al. (2001) e Goulart et al. (2004) com seu limite assintótico (DEGRAZIA et al., 1997). Os resultados obtidos com o coeficiente de difusão em função da distância da fonte foram melhores do que os alcançados com coeficiente de difusão assintótico

Todos esses trabalhos apresentaram soluções da equação de advecção-difusão sem considerar a transformação gás-partícula. No entanto, quando se estuda a dispersão de poluentes na atmosfera, é importante considerar transformações químicas que podem ocorrer em um poluente primário, como o dióxido de enxofre, e formar poluentes secundários, como sulfatos e ácido sulfúrico (SEINFELD; PANDIS, 1997). Além disso, é importante considerar os processos de remoção dos poluentes atmosféricos: a deposição seca e a deposição úmida, que será mais detalhada na seção seguinte. Realizar a estimativa da dispersão de poluentes secundários é, portanto, um problema bastante relevante, principalmente se considerarmos os inúmeros danos causados por eles à saúde humana e ao meio ambiente.

A equação de dispersão atmosférica de um poluente primário em situações simplificadas pode ser facilmente resolvida por ser linear; por outro lado, quando há a transformação de um contaminante primário em um secundário, obtêm-se equações que são acopladas. A fim de desacoplar esse sistema, Astarita et al. (1979), Alam e Seinfeld (1981) e Shukla e Chauhan (1988) utilizaram conhecimento em álgebra linear para propor uma metodologia na qual se apresentam uma transformação linear envolvendo as concentrações do poluente primário e uma equação auxiliar cuja resolução é semelhante à do poluente primário.

Dessa forma, é possível encontrar a concentração do poluente secundário por meio de uma relação que envolve a solução da equação do poluente primário e a equação auxiliar.

Alam e Seinfeld (1981) apresentaram soluções analíticas da equação de advecção-difusão atmosférica tridimensional em estado estacionário para dióxido de enxofre e sulfato, para fontes pontuais. Inclui-se a transformação de primeira ordem de SO_2 em sulfato, deposições seca e úmida; as soluções encontradas permitem a previsão da concentração de SO_2 e do sulfato a favor do vento contínuo.

Shukla e Chauhan (1988) apresentaram a dispersão do poluente atmosférico de uma fonte pontual dependente do tempo, sendo o poluente secundário também investigado, levando em consideração as deposições seca e úmida no solo. A equação de advecção-difusão tridimensional foi resolvida para formas de fluxo dependentes do tempo. O caso em que o fluxo é dado pela função degrau foi aplicado para estudar a dispersão de um episódio como o vazamento de isocianato de metila em Bhopal, na Índia.

Naresh et al. (2006) propuseram e analisaram um modelo matemático não linear para a remoção pela chuva de poluentes primários e secundários da atmosfera de uma cidade industrial. Para modelar o fenômeno, assumiu-se que a atmosfera consiste em cinco fases de interação não linear, considerando a dinâmica governada por equações diferenciais não lineares com termos de fonte, interação, reciclagem e remoção. Usou-se a teoria da estabilidade de equações diferenciais para analisar o modelo, considerando as remoções seca e úmida. Um estudo numérico também foi realizado para investigar a influência de certos parâmetros na dinâmica do modelo.

Sundar e Naresh (2012) realizaram um estudo considerando um modelo matemático não linear para estudar a remoção de poluentes gasosos que formam poluentes secundários da atmosfera devido à chuva. Nele, mostrou-se que as concentrações cumulativas de poluentes primários e secundários e a concentração de poluentes primários absorvidos pelas gotas de chuva diminuem à medida que a taxa de chuva aumenta. A quantidade restante de poluentes em equilíbrio seria dependente da intensidade da chuva, da taxa de emissão de poluentes primários e de outros parâmetros. As simulações numéricas mostraram os resultados qualitativos obtidos.

Wang et al. (2016) estudaram a evolução da concentração do sulfato e do nitrato em partículas de poeira ao longo de uma via asiática e demonstraram o transporte desses poluentes nas diferentes estações do ano. Os dados foram coletados no período de 2007 a 2009. Foi observado que uma porção considerável do aerossol sobre a região rural chinesa poderia ser derivada de reações químicas complexas, via transporte de longo alcance.

A comunidade científica se mostra cada vez mais interessada nas soluções analíticas de equações diferenciais, em que elas representem de forma cada vez mais realística o fenômeno que descrevem. Dessa forma, o cálculo fracionário se tornou uma ferramenta útil para estudar processos de transporte e difusão anômala, que consiste em descrever um processo de difusão com uma relação não linear em relação ao tempo, em contraste ao típico processo de difusão, no qual o deslocamento quadrático médio (DQM) de uma partícula é uma função linear do tempo. A poluição atmosférica causada por efeitos antropogênicos é um exemplo que tem sido sistematicamente modelado por equações diferenciais tradicionais de ordem inteira, como já foi apresentado. Há, no entanto, uma lacuna na literatura sobre as soluções analíticas de equações diferenciais de ordem fracionária, nas quais o uso de cálculo fracionário na modelagem da difusão turbulenta é justificado pelo seu comportamento não diferenciável no problema e pela presença de difusão anômala.

Goulart et al. (2017) propuseram uma alternativa no entendimento do processo de dispersão atmosférica, introduzindo operadores fracionários e modificando a estrutura matemática da equação advecção-difusão, que governa a distribuição de contaminantes na atmosfera. Essa modificação representa de maneira mais real a evolução espacial da concentração de poluentes atmosféricos dispersos em fluxo turbulento. Nesse mesmo contexto, Moreira e Moret (2018) propuseram a extensão de um método bem conhecido, a técnica GILTT (BUSKE, 2004; MOREIRA et al., 2015), fazendo a inclusão de operadores fracionários na equação advecção-difusão. A ideia principal foi construir um caminho para uma solução analítica generalizada da equação fracionária de advecção-difusão para descrever a dispersão atmosférica. Xavier et al. (2018) apresentaram uma solução analítica para a equação de advecção-difusão bidimensional fracionária considerando o modelo evolutivo bifluxo. A solução genérica dependente da função de Mittag-Leffler foi obtida com a combinação do método da decomposição por Laplace e perturbação por homotopia. Os resultados mostraram uma rápida convergência e uma boa concordância com dados experimentais.

De acordo com a revisão realizada, nota-se que há muitos esforços para encontrar soluções da equação de advecção-difusão. O estudo para prever a concentração dos poluentes secundários é de extrema importância, mas tem sido pouco explorado. Além disso, o uso do cálculo fracionário se torna uma ferramenta útil para considerar a difusão anômala. Neste trabalho, anseia-se encontrar uma solução para a equação tridimensional de advecção-difusão fracionária na formação de poluentes secundários, utilizando a metodologia

apresentada por Astarita (1979) para desacoplar a equação do poluente secundário e o método ADMM combinado com GITT.

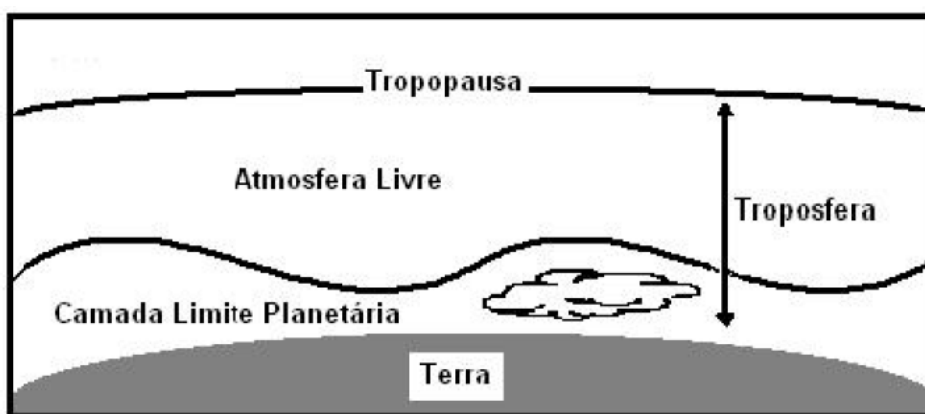
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, são descritos os fundamentos teóricos usados ao longo do estudo. Abordam-se as características da atmosfera e sua relação com a dispersão de poluentes, bem como seus respectivos mecanismos de remoção. Discorre-se também sobre os poluentes atmosféricos primário e secundário, suas características e seus efeitos na saúde humana. Por fim, faz-se uma revisão sobre o cálculo fracionário, em que constam os principais teoremas e definições, usados na resolução da equação de advecção-difusão fracionária.

3.1 CAMADA LIMITE PLANETÁRIA

As condições meteorológicas em uma região representam um fator importante quando se analisa a concentração de poluentes. Conhecer os fenômenos que regem a atmosfera acaba sendo primordial para a avaliação da dispersão dos poluentes. A camada inferior da atmosfera que se prolonga do solo até aproximadamente 11 km de altura é denominada de troposfera. Na Figura 1, tem-se a divisão da troposfera em: (i) camada limite planetária, que compreende a região desde a superfície até aproximadamente 3 km de altura, tendo características turbulentas e (ii) atmosfera livre, que consiste na parte restante da troposfera, dominada por processos associados a sistemas de larga escala.

Figura 1 – Estrutura da Troposfera



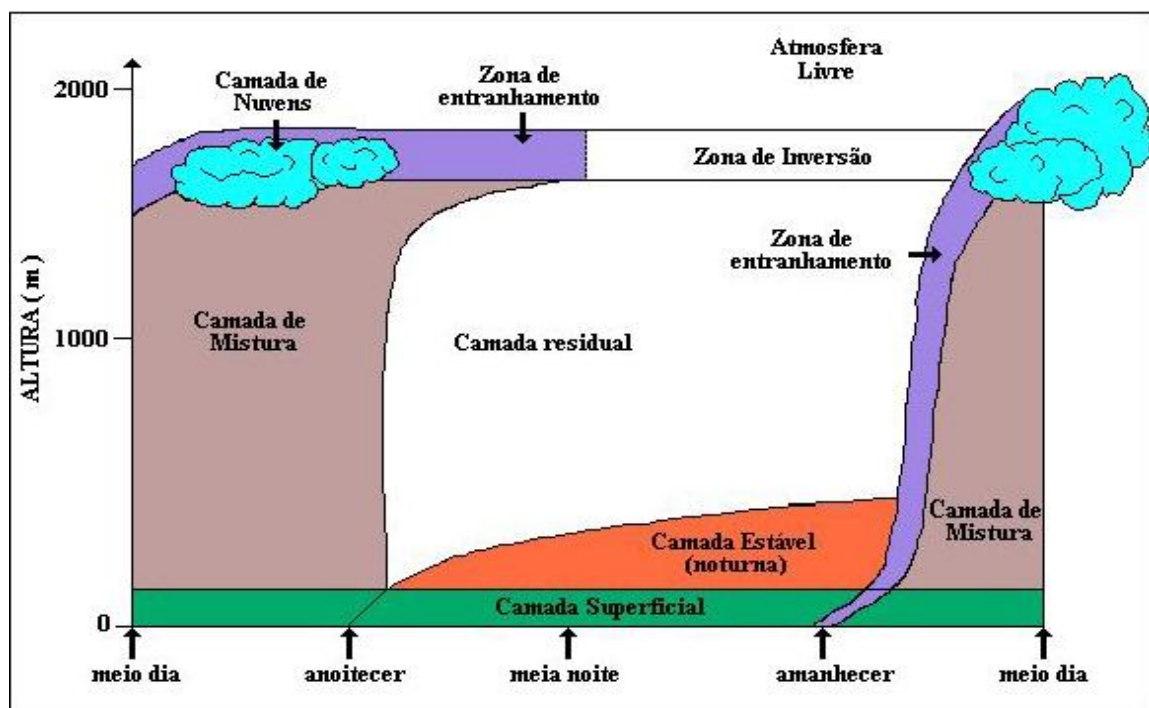
Fonte: STULL, 1988.

Na troposfera, a parte diretamente influenciada pela superfície da Terra é a CLP, onde os gases emitidos, transportados pelo vento e pela turbulência, sofrem as primeiras reações químicas e/ou fotoquímicas. Existe uma variação de espessura da CLP entre 100 e 3000 m de

altura a partir do solo, sendo uma função direta dos forçantes térmicos e mecânicos. Uma das principais características dessa camada é sua variação diurna, provocada pelo aquecimento e pelo resfriamento da superfície da Terra. Denominam-se termas, turbilhões ou vórtices, as massas de ar quente que sobem a partir da superfície. O vento médio (advecção) e a turbulência (difusão) são os responsáveis pelo transporte horizontal e vertical, respectivamente, nessa camada. A velocidade do vento é influenciada pela rugosidade da superfície da Terra, tendo valores menores junto à superfície devido à fricção. Ao comparar a intensidade dos ventos médios na direção vertical com os da direção horizontal, percebe-se que os primeiros são de menor intensidade. Os fluxos turbulentos afetam fortemente a CLP, onde grande parte desses fluxos é gerada por forçantes da superfície, por exemplo, na transferência de calor da superfície para o ar adjacente o que implica no desenvolvimento das termas.

A camada limite tem uma estrutura bem definida, envolvendo um ciclo diurno de acordo com os processos físicos de turbulência mecânica e/ou convectiva que nela ocorrem. Dessa forma é possível subdividi-la em (i) camada limite superficial, (ii) camada limite convectiva, (iii) camada limite estável ou noturna e (iv) camada residual noturna, conforme a Figura 2:

Figura 2 – Evolução da CLP em relação ao tempo



Fonte: STULL, 1988.

A camada limite superficial (CLS) é onde pode-se sentir de maneira mais intensa a interação da atmosfera com a superfície terrestre, pois é a parte da CLP que está mais próxima do solo. Essa camada varia em torno de 10 a 200 m.

A camada que começa a se formar após o amanhecer do sol é denominada camada limite convectiva (CLC). Ela pode alcançar a espessura de 1000 a 3000 m e é causada pelo aquecimento diurno da superfície e, devido à circulação convectiva. Nesse caso, a taxa de variação de temperatura potencial é negativa, mostrando uma atmosfera instável.

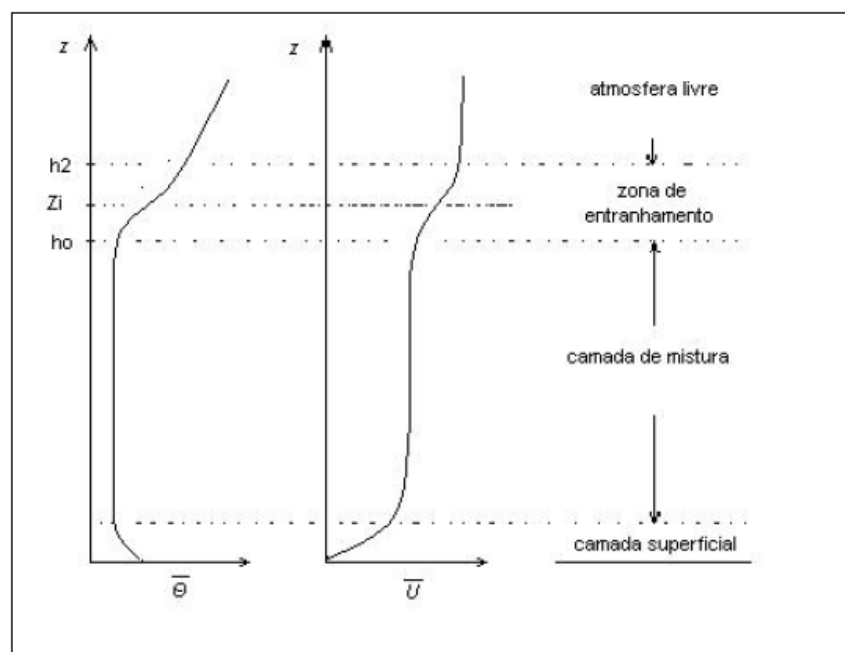
A camada limite estável ou noturna (CLE) pode ter uma altura variando entre 100m e 300 m e é causada pelo resfriamento da superfície da Terra. A taxa de temperatura potencial é, portanto, positiva acarretando em uma atmosfera estável.

A região acima da CLE que aparece quando as circulações convectivas acabam, provocando o decaimento da turbulência é chamada de camada limite residual. Ela contém as mesmas características que a camada convectiva.

Como a maioria das fontes poluidoras está próxima da superfície, a concentração de poluentes tende a aumentar na CLC. Isso ocorre porque eles são transportados pelos turbilhões e pelas termas que, no decorrer do dia, vão alcançando alturas cada vez maiores.

Na Figura 3, tem-se a estrutura da CLC e o comportamento da temperatura potencial e da velocidade média do vento em cada camada quando se está em terra firme.

Figura 3 – Variação de temperatura potencial θ e velocidade média do vento \bar{u} com altura na CLC



Fonte: ARYA, 1999.

A teoria da similaridade de Monin-Obukhov (1954) busca prever informações para diversas grandezas micrometeorológicas médias da CLS e diversos momentos estatísticos associados às suas flutuações turbulentas. Nela, introduziram-se dois parâmetros de escala que independem da altura da camada; o primeiro, velocidade de fricção (u_*) e o segundo, de comprimento característico ou comprimento de Monin-Obukhov (L), definido por:

$$L = - \frac{u_*^3}{\bar{k} \left(\frac{g}{\theta} \right) (\overline{w\theta})_0} \quad (6)$$

em que se tem \bar{k} como a constante de Von Karmán, g a aceleração da gravidade, θ temperatura potencial média, u_* a velocidade de fricção na superfície e $(\overline{w\theta})_0$ o fluxo de energia na forma de calor na superfície.

O comprimento de Monin-Obukhov é um parâmetro de escala usado na camada limite superficial e retrata a altura acima da superfície que contém o equilíbrio entre a turbulência mecânica e a térmica. Conforme Panofsky e Dutton (1984), uma CLC é bem desenvolvida quando $|L|$ conter valores entre 10 e 100 m, de maneira que $\frac{h}{|L|} \geq 10$, sendo h a altura da camada limite convectiva.

3.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Praticamente todos os elementos da tabela periódica são encontrados na atmosfera. As espécies atmosféricas podem ser classificadas de acordo com a sua composição química: i) compostos contendo enxofre; ii) compostos contendo nitrogênio; iii) compostos contendo carbono; iv) compostos do grupo dos halogênios. Essas categorias não são exclusivas, ou seja, muitos compostos contendo enxofre, por exemplo, também incluem átomos de carbono e assim por diante. Toda substância emitida para a atmosfera é eventualmente removida para que seja estabelecido um ciclo dos elementos – é o chamado ciclo biogeoquímico. Os ciclos biogeoquímicos representam o transporte dos elementos químicos entre os seres vivos e a atmosfera, litosfera e hidrosfera do planeta. A circulação de água entre oceanos, atmosfera e continentes é um excelente exemplo de um ciclo biogeoquímico (SEINFELD; PANDIS, 1997).

Define-se como poluição atmosférica uma situação que resulta de atividades antrópicas, em que as substâncias estão presentes em concentrações suficientemente altas,

acima de seus níveis ambientais normais. Essa definição pode incluir qualquer substância, seja nociva, seja benigna; no entanto, deve-se observar seus efeitos indesejáveis. Tradicionalmente, a poluição do ar tem sido vista como um fenômeno característico apenas dos grandes centros urbanos e das regiões industrializadas. No entanto, já foi evidenciado que os densos centros urbanos são apenas *hotspots* contínuos de concentrações em toda a Terra. Os *smogs* urbanos e a depleção do ozônio estratosférico por clorofluorcarbonos são exemplos de manifestações do que pode ser considerado um sentido mais amplo de poluição do ar (SEINFELD; PANDIS, 1997).

Também é possível classificar os poluentes atmosféricos quanto à origem (primários e secundários) e estados físicos (material particulado, gases e vapores). Poluentes considerados primários são aqueles lançados diretamente das fontes para a atmosfera. Como exemplo, pode-se citar o dióxido de enxofre (SO_2), objeto de estudo desta tese. Determinadas condições físicas e reações químicas envolvendo poluentes primários e constituintes normais da atmosfera caracterizam os poluentes secundários. Nesse grupo, encontram-se o sulfato (SO_4^{2-}) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que precipita dando origem à chuva ácida (MOTA, 2003).

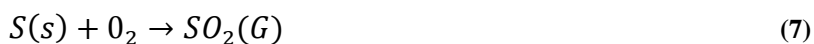
Os poluentes principais e mais medidos são os que servem como indicadores de qualidade do ar, tais como dióxido de enxofre (SO_2), material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), ozônio (O_3), hidrocarbonetos totais e óxidos de nitrogênio (NO_x).

As principais características do SO_2 e do MP estão descritas a seguir:

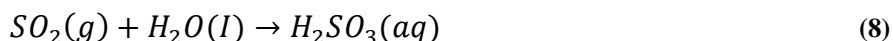
3.2.1 Dióxido de enxofre

Considerado um dos mais perigosos poluentes gasosos da atmosfera, o SO_2 , constituinte da família de óxidos de enxofre (SO_x), tem origem em fontes naturais – a partir de compostos de enxofre emitidos por ação vulcânica e emissões oceânicas – e fontes antropogênicas – pela emissão de enxofre na atmosfera na forma de SO_2 (MARTINS et al., 2003),

A principal fonte de emissão desse gás para a atmosfera é a combustão de materiais compostos por enxofre. Na maioria das vezes, o enxofre está presente no material como contaminante e sua eliminação é economicamente inviável, pois envolveria gastos que elevariam o preço do produto final, como no caso do enxofre presente nos combustíveis fósseis. Quando se queima um combustível que contém enxofre, forma-se o gás dióxido de enxofre, que é emitido junto com os outros gases de exaustão. Embora o enxofre se apresente na forma de diferentes compostos, a reação pode ser representada pela seguinte equação geral:



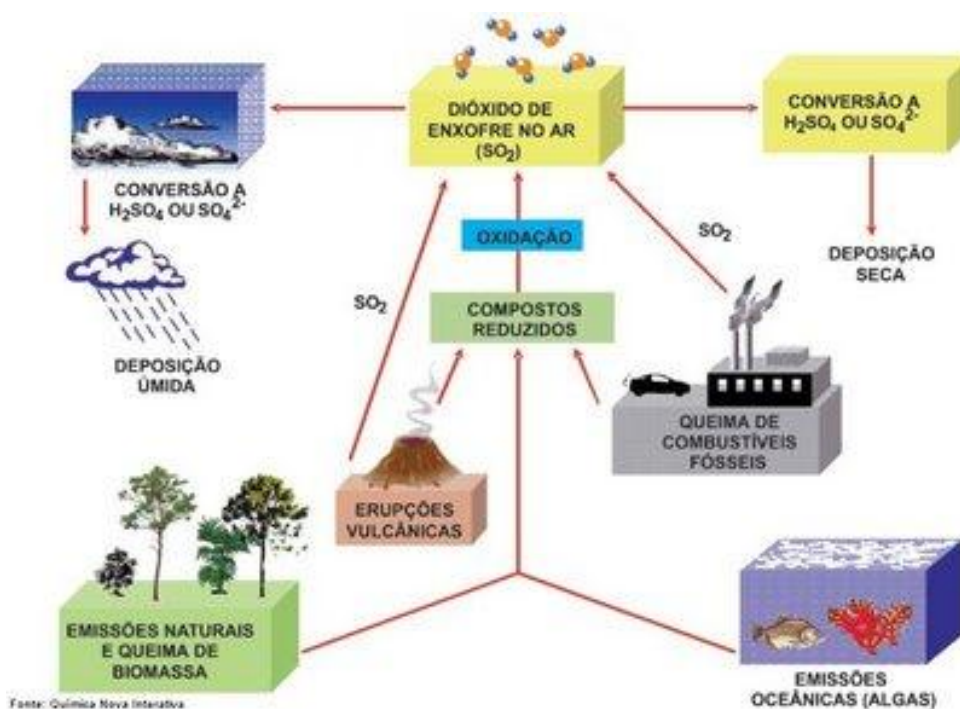
Como o gás dióxido de enxofre é solúvel em água, pode ser incorporado às gotículas de água que formam as nuvens, formando o ácido sulfuroso.



Outras substâncias presentes na atmosfera podem também ser incorporadas às gotículas de água das nuvens e oxidar ou servir como catalisadoras para a reação de oxidação do ácido sulfuroso a ácido sulfúrico como mostrado na Figura 8.



Figura 4 – Ciclo do Enxofre



Fonte: MARTINS et al., 2003.

Na Figura 4 tem-se a relação entre as emissões de óxido de enxofre e a qualidade do ar ambiente, que envolve vários processos complexos. O transporte atmosférico e a difusão controlam a dispersão das emissões, enquanto os processos de oxidação química levam à formação do sulfato a partir do dióxido de enxofre gasoso.

3.2.1.1 Efeitos à saúde

A via respiratória é a principal forma de exposição ao dióxido de enxofre. Os efeitos observados mediante exposição a altos níveis de SO_2 incluem dificuldade respiratória, alteração na defesa dos pulmões e agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares. O composto irrita nariz, garganta e pulmões, causando tosse, falta de ar, chiado no peito, catarro e crises de asma. Percebe-se que crianças e pessoas que têm asma ou doenças pulmonares e coronarianas crônicas são mais sensíveis aos efeitos do dióxido de enxofre (WHO, 2006).

3.2.2 Material particulado

O material particulado em suspensão (MPS) é um termo genérico para uma grande classe de substâncias químicas existentes na atmosfera na forma de partículas. Fisicamente, apresentam-se como partículas sólidas ou líquidas e com extensa gama de tamanhos. Quando dispersas na atmosfera, são caracterizadas como aerossóis que, incorporados ao termo “material particulado”, incluem uma ampla variação de partículas com diferentes tamanhos, composições químicas e propriedades físicas (KAMPA; CASTANAS, 2008). Algumas podem ser vistas na formação de fenômenos específicos, como aglomerados de poeiras, fumaça e neblina, enquanto as partículas muito pequenas só podem ser identificadas pela utilização de técnicas mais sofisticadas, por exemplo, com o uso de microscópios eletrônicos.

3.2.2.1 Classificação e fontes

Os MPS podem ser classificados em dois grupos, levando-se em consideração sua origem: primário e secundário. As partículas primárias são produzidas diretamente da fonte por meio de processos químicos e físicos. As partículas secundárias são formadas a partir de gases preexistentes, sendo resultado de reações químicas neles.

As partículas primárias podem ser provenientes de emissões naturais (erupções vulcânicas e ressuspensão do solo, por exemplo) ou de emissões antropogênicas (combustão de combustíveis fósseis e atividades industriais, por exemplo). Segundo Raven et al. (1995), pode-se considerar três principais fontes primárias de poluição do ar: os processos industriais, a queima de combustíveis e o transporte.

As partículas secundárias, por sua vez, podem ser geradas tanto por emissões naturais (por exemplo, processos de decomposição biológica) quanto por emissões antropogênicas de

gases. Pode-se dividir o MP em quatro classes, segundo seu método de formação em poeiras, fumos, fumaça e névoa (ASSUNÇÃO 1998)

Um dos parâmetros mais importantes no estudo da poluição atmosférica é o tamanho das partículas, por influenciar vários fenômenos associados aos aerossóis, como migração pelo do ambiente e deposição atmosférica, além dos efeitos nocivos. Partículas comportam-se distintamente em diferentes faixas de tamanho, sendo também regidas por diferentes leis físicas (WILLEKE; BARON, 1993).

A medição do tamanho de uma partícula é uma tarefa de difícil execução, por isso, define-se apenas aquelas partículas que estão em uma faixa de tamanho que pode ser medida ou calculada. Existem inúmeras definições para o tamanho da partícula, as quais dependem da técnica de medição ou da finalidade do parâmetro.

A importância de estudar o tamanho das partículas está atrelada aos efeitos negativos que elas, quando assumem certas faixas de tamanho, provocam nos seres humanos, principalmente em relação ao sistema respiratório (ALMEIDA et al., 2010; CHEN et al., 2013). Partículas “maiores” quando inaladas são removidas pela garganta e pelo nariz por não ultrapassarem as vias respiratórias superiores. Já as partículas “menores” podem alcançar os alvéolos pulmonares no sistema respiratório inferior, quando são inaladas.

As partículas assumem diversos tamanhos, que podem ser medidos pelo seu diâmetro aerodinâmico, o qual está associado ao diâmetro de uma esfera com densidade unitária e mesma velocidade de queda (ALVES, 2005; ANDERSON et al., 2011). O tamanho de partícula pode variar de cerca de 500 a 5 nm, sendo que as menores partículas são apenas aglomerados moleculares e as partículas maiores são visíveis a olho nu ($> 50 \mu\text{m}$). As partículas pequenas ($< 1 \mu\text{m}$) se comportam como gás na atmosfera e estão sujeitas ao movimento aleatório (browniano); elas seguem fluxos de fluidos em torno de obstáculos e são capazes de coagular, ou seja, podem se juntar umas às outras, tornando-se partículas maiores. As partículas maiores são mais características de matéria sólida, pois estão fortemente sujeitas à ação da gravidade e raramente sofrem coagulação (STRANGER, 2005).

A fração do material particulado pode ser dividida em:

- i. partículas grossas: com diâmetro maior que $2 \mu\text{m}$, formadas por processos mecânicos, podem ter origem natural ou antrópica;
- ii. partículas finas: com diâmetro menor que $2 \mu\text{m}$, podem ser transportadas mais de 1000 km da sua região de origem (STRANGER, 2005).

Várias terminologias foram usadas para classificar os diferentes tamanhos de partículas. Atribui-se por material particulado em suspensão, as partículas que são pequenas e

leves o suficiente para permanecer no ar por um período de tempo significativo, em que, na prática, se consideram aquelas com diâmetro inferior a 100 μm . Com base no tamanho, o MPS pode ser dividido em fração grossa (2,5-100 μm) e em fração fina (< 2,5 μm), sendo esse último subdividido em partículas ultrafinas (< 0,1 μm) (U.S.EPA, 2013). Os nomes mais usados atualmente são consequência das diferentes técnicas de amostragem:

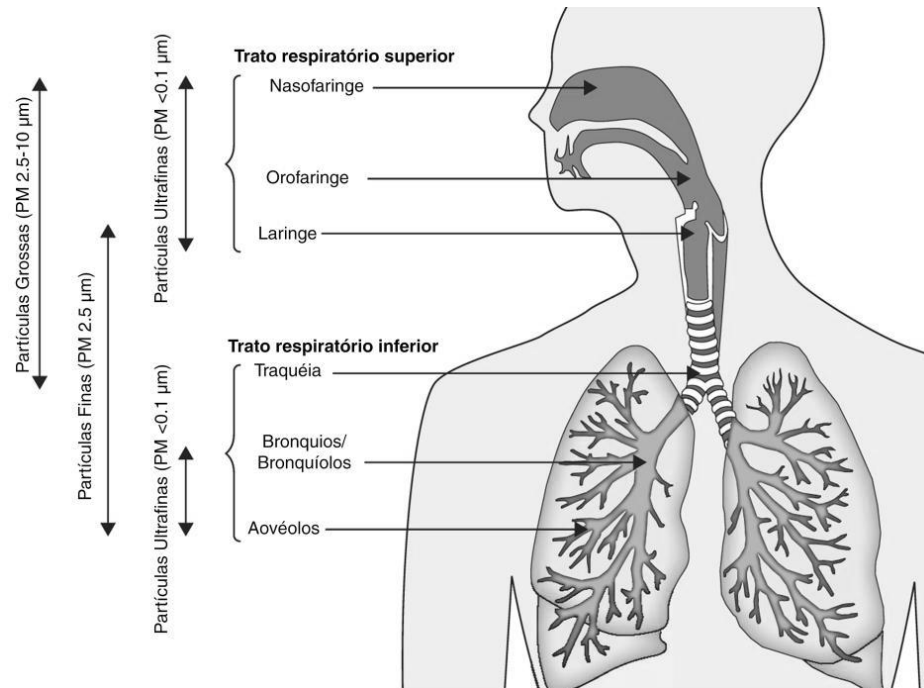
- i. MP_{10} é usado para designar a fração de partículas composta por 50% das partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm .
- ii. $\text{MP}_{2,5}$ designa que a fração de partículas contém 50% das partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm .
- iii. MP_1 designa frações de partículas com 50% das partículas com diâmetro inferior a 1 μm .
- iv. MP_{total} designa o material particulado de forma geral, sem restrição de tamanho (STRANGER, 2005).

As partículas da fração grosseira são comumente geradas por processos de atrito mecânico e, devido ao seu tamanho, estão mais susceptíveis às forças da gravidade. A fração fina pode ser dividida em duas partes, como segue:

- Faixa de nucleação: são as partículas com diâmetro menor que 0,1 μm , oriundas de processos que envolvem condensação de vapores quentes ou do processo de transformação gás-partícula. Nessa faixa, as partículas são relativamente leves e, assim, ficam sujeitas a uma difusão muito rápida e desordenada. Esse comportamento é conhecido como movimento Browniano. Ainda devido ao seu tamanho, essas partículas obedecem às leis de espalhamento de luz por moléculas (ALMEIDA, 1999).
- Faixa de acumulação: estão contidas nessa faixa as partículas entre 0,1 e 2 μm (NAZAROFF; ALVAREZ-COHEN, 2001), provenientes da faixa de nucleação, pela coagulação ou condensação de vapores. São responsáveis pela redução de visibilidade (ALMEIDA, 1999).

Ressalta-se que o tamanho da partícula está relacionado à probabilidade de efeitos na saúde, sendo que, quanto menor o seu tamanho, maior a possibilidade de deposição em áreas mais profundas do sistema respiratório, como ilustrado na Figura 5 (GUARNIERI; BALMES, 2014.).

Figura 5 – Prováveis áreas de deposição das diferentes frações de material particulado no sistema respiratório humano



Fonte: GUARNIERI; BALMES, 2014.

3.2.2.3 Efeitos do MP para a saúde

Os efeitos e os sintomas mais comuns provocados pelas partículas inaláveis em curto prazo de exposição são: reações inflamatórias no pulmão, insuficiência respiratória, efeitos adversos no sistema cardiovascular, aumento do uso de medicamentos, aumento de internações hospitalares, mortalidade. Em longo período de exposição, os principais sintomas e efeitos são: diminuição da capacidade de respiração, redução da função pulmonar das crianças, obstrução pulmonar crônica, redução da expectativa de vida, mortalidades por doenças cardiovasculares e respiratórias e contração de câncer nos pulmões (WHO, 2006).

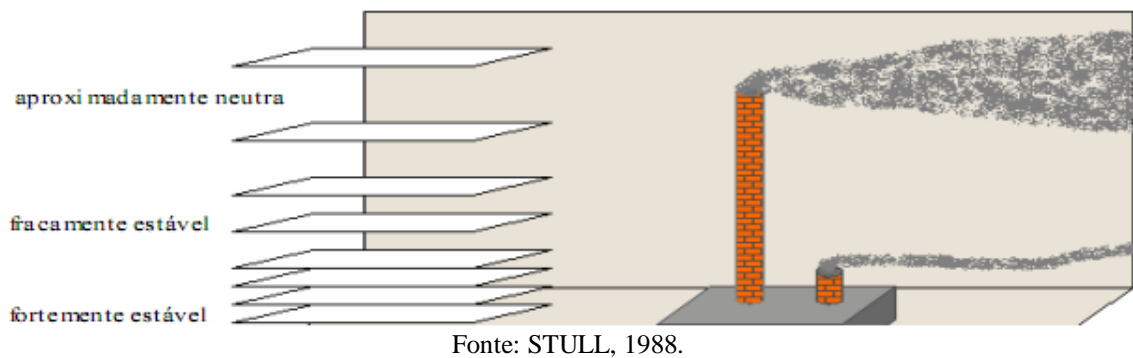
3.3 DISPERSÃO DE POLUENTES NA ATMOSFERA

Fatores como a altura e a velocidade da emissão, as condições meteorológicas e a natureza do poluente são responsáveis pela dispersão de gases poluentes na atmosfera. Na CLE, encontra-se uma menor intensidade de turbulência. Dessa forma, o processo de

dispersão se dará pela ação do vento horizontal se os poluentes forem emitidos nessa camada, podendo ser transportados por muitos quilômetros antes de atingir a superfície.

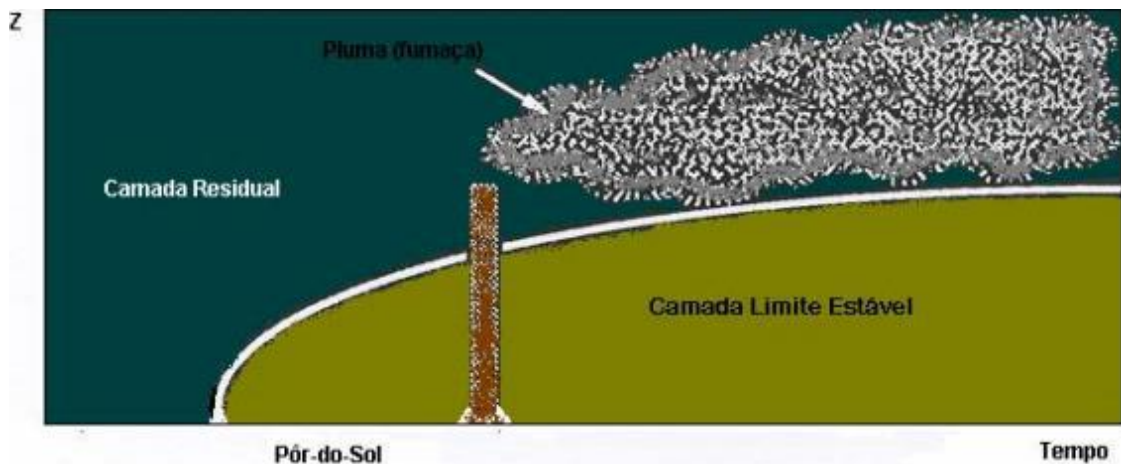
Na Figura 6, tem-se a dispersão de uma pluma em uma CLE, mostrando ser fortemente estável junto à superfície e aproximadamente neutra na camada residual, ou seja, observa-se que há uma diminuição da estabilidade conforme a altura for aumentando.

Figura 6 – Pluma dispersada em uma CLE



Já na Figura 7, pode-se ver a dispersão de uma pluma emitida durante a noite, tendo a formação de uma camada residual que está sobreposta a uma CLE.

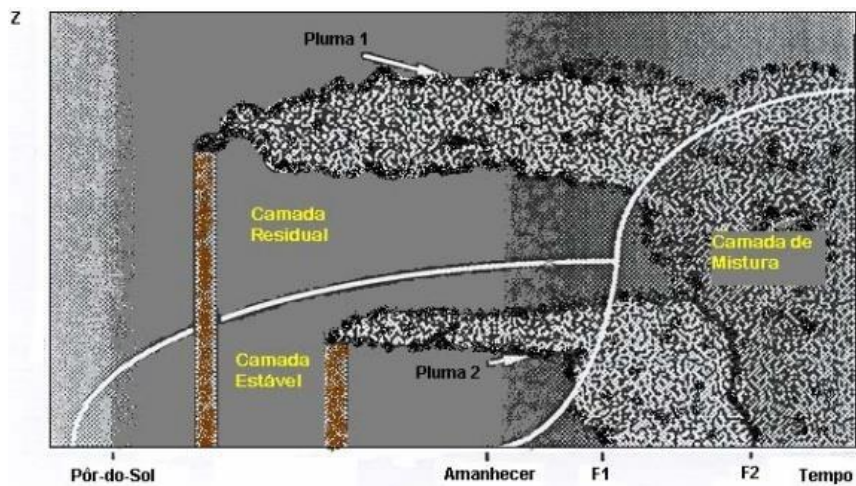
Figura 7 – Percurso da pluma acima da Camada Limite Estável



Na Figura 8, é possível notar que existe a evolução de uma nova camada de mistura ao amanhecer que alcança aos poucos a altura dos poluentes emitidos durante a noite. Por causa do aumento da turbulência, tem-se que os poluentes se misturam rapidamente e são depositados na superfície. Considera-se F1 e F2 o tempo de viagem da pluma até alcançarem o nível do solo.

Após a formação da camada de mistura, o processo de dispersão na CLP ocorre basicamente por causa das circulações convectivas (termas) que formam regiões de fluxos de ar ascendentes e regiões de fluxos de ar descendentes, denominadas de updrafts e downdrafts respectivamente. Como, pela lei de conservação de massa, o ar quente que está subindo tem uma velocidade maior do que o ar frio que está descendo, determina-se uma condição de turbulência não Gaussiana. Obtém-se uma distribuição uniforme dos poluentes, que independem da altura de emissão, devido à forte mistura na CLC.

Figura 8 – Dispersão de uma pluma emitida em uma CLP noturna e interceptada pela evolução de uma Camada de Mistura



Fonte: STULL, 1988.

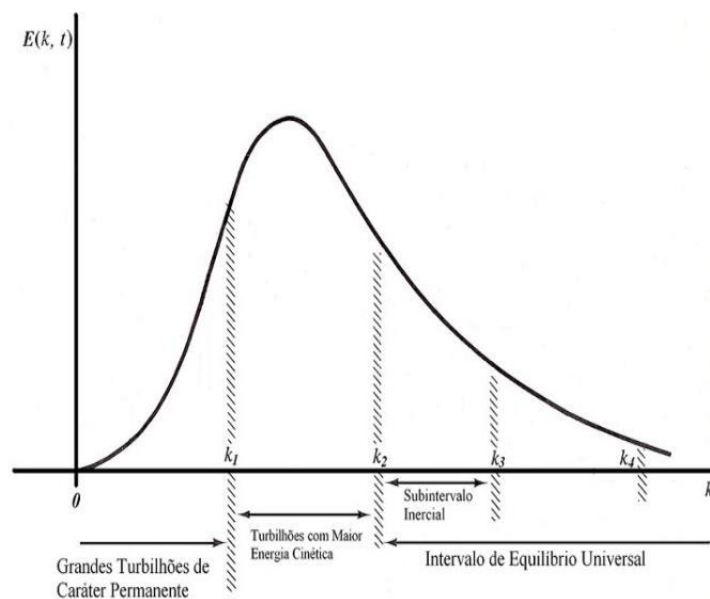
3.4 TURBULÊNCIA

A turbulência consiste em muitos turbilhões de diversas escalas sobrepostos uns nos outros, nos quais a energia cinética relativa define o espectro turbulento (STULL, 1988). Para Arya (2001), a turbulência se refere à natureza aparentemente caótica de muitos escoamentos que se manifestam na forma de flutuações irregulares, quase aleatórias, nas componentes de velocidade, temperatura e escalares em torno de seus valores médios no tempo e espaço. É constituída por vários turbilhões de tamanhos variáveis que se sobrepõem e, quando somados, constituem o espectro de energia turbulenta.

Entre algumas das características físicas da turbulência, pode-se citar seu comportamento caótico, sua ampla gama de escalas de comprimento e tempo, o reforço da difusão e a dissipação e a intermitência no espaço e no tempo. Pode-se considerar que o entendimento do comportamento turbulento em escoamento de fluidos é um dos mais

importantes problemas em toda a física clássica. Pelo efeito de não linearidade do campo turbulento, o fenômeno tem um intervalo de escalas entre si, o que o torna complexo. É preciso uma parametrização que represente o fenômeno baseada em argumentos heurísticos. Dessa forma, a descrição das equações das leis de conservação, as relações matemáticas aproximadas, que são usadas para substituir os termos desconhecidos presentes no fenômeno natural, devem ser incorporadas na parametrização dos processos de troca turbulenta. Nesse sentido, para auxiliar na determinação das escalas típicas, pode-se observar o comportamento do espectro de energia turbulento. Na Figura 9, tem-se a forma geral do espectro de energia tridimensional de uma turbulência bem desenvolvida, na qual é possível determinar as características dos turbilhões.

Figura 9 – Forma do Espectro de Energia Tridimensional $E(k, t; z)$ em função do número de onda k para uma turbulência bem desenvolvida



Fonte: HINZE, 1975.

Observa-se através do espectro que essa energia procede dos turbilhões que têm a maior quantidade de energia. Assim determina-se a ordem de magnitude de “ ξ ” pelas quantidades que caracterizam os turbilhões mais energéticos. Devido a sua complexidade, a dispersão de poluentes na atmosfera é uma fonte permanente de problemas desafiadores. De fato, a turbulência é a razão por trás da dispersão de poluentes na atmosfera, já que sem turbulência os poluentes seguiriam apenas as linhas de corrente das velocidades médias do vento, exibindo uma difusão mínima em outras direções. Uma consequência notável da turbulência é o surgimento da difusão anômala. Ao contrário da difusão comum, em que o

deslocamento quadrático médio aumenta linearmente com o tempo, na difusão anômala a média quadrada do posicionamento não é linear. A difusão anômala está intimamente ligada à falha do teorema do limite central devido à distribuição esparsa ou correlações de longo alcance. Tal teorema afirma que a soma de n variáveis aleatórias distribuídas independente e identicamente x_1, x_2, \dots, x_n , com valor médio 0 e variância 2, assintoticamente se aproximam de uma distribuição normal ou Gaussiana com valor médio μ e variância σ^2 . Na verdade, a difusão anômala está relacionada ao teorema de Lévy-Gnedenko que generaliza o teorema do limite central para situações em que nem todos os momentos existem. Os matemáticos Boris Vladimirovich Gnedenko e Andrey Kolmogorov generalizaram o teorema do limite central para distribuições com variância infinita, em que o segundo ou o primeiro momento é infinito. Tal teorema fornece que, assintoticamente, se obtém uma distribuição de Lévy. Se o teorema do limite central representava a difusão usual, esse representa uma difusão mais anômala, pois o comprimento dos passos pode ser maior, ou seja, a cauda da distribuição é longa. As distribuições de Lévy e outras que têm cauda longa foram encontradas a partir de resoluções de equações de difusão – de ordem não inteira e fracionárias, não lineares, com um potencial de longo alcance, com termos de reação, com coeficiente de difusão com dependência espacial e temporal (caminhante turbulento), não lineares no contexto da mecânica estatística não extensiva, entre outras – e a partir de outros formalismos, como a equação de Langevin generalizada com correlação de longo alcance, a equação mestra, as equações para o caminhante aleatório Random Walk.

Historicamente, a difusão anômala foi observada pela primeira vez na natureza no fenômeno de dispersão de poluentes. Richardson (1926) mediu o aumento na largura das colunas de fumaça geradas a partir de fontes pontuais localizadas em uma área turbulenta. Com base nisso, Richardson especulou que a velocidade do ar turbulento, de estrutura não diferenciável, pode ser descrita aproximadamente pela função Weierstrass. Isso foi motivado em parte pela observação de que a largura das plumas de fumaça cresce com t^α ($\alpha \geq 3$), ao contrário da difusão comum, em que $\alpha = 1$. Além disso, o comportamento não diferenciável do crescimento da largura das plumas, geradas a partir de uma fonte pontual, é diretamente relacionada à estrutura fractal do campo de velocidade turbulenta, onde as escalas de tamanho da flutuação são, em muitos casos, muito grandes em comparação com a escala média.

3.5 DEPOSIÇÃO SECA E ÚMIDA

Considerando-se todas as substâncias emitidas no ar das quais se espera saber a trajetória e todos os fenômenos que ocorrem com elas, percebe-se que algumas podem ser removidas perto de seu ponto de emissão por contato com gotículas ou com a superfície da Terra. Outras podem ser carregadas para a atmosfera e transportadas por uma grande distância antes de serem removidas. A história de vida das moléculas resulta na vida média ou no tempo de residência médio, logo, informa quanto tempo em média uma molécula da substância permanecerá na atmosfera antes de ser removida.

A atmosfera apresenta duas saídas finais para uma substância liberada no ar: a precipitação e a superfície da própria Terra. A substância vai, mais cedo ou mais tarde, sair por uma dessas duas rotas. Os processos de remoção de substâncias atmosféricas podem ser agrupados em duas categorias: a deposição a seco denota a transferência direta de espécies, tanto gasosas como particuladas, à superfície da Terra e ocorre sem a ajuda da precipitação; a deposição úmida, por outro lado, engloba todos os processos pelos quais espécies transportadas pelo ar são transferidas para a superfície da Terra em forma aquosa (isto é, chuva, neve ou neblina).

A deposição seca e a deposição úmida são os caminhos finais pelos quais os gases e as frações das partículas são removidas da atmosfera. De acordo com De Souza (2006), a deposição atmosférica é um dos mais importantes processos naturais de ciclagem e dispersão de nutrientes, podendo influenciar nos processos biogeoquímicos continentais e costeiros. A importância das deposições, uma em comparação com a outra, para a remoção de uma substância depende dos seguintes fatores:

- a forma da substância (se está presente na forma gasosa ou particulada);
- a solubilidade da substância na água;
- a quantidade de precipitação na região;
- o terreno e o tipo de cobertura de superfície.

Os fatores que governam a deposição seca de uma espécie gasosa ou de partículas são o nível de turbulência na atmosfera, as propriedades químicas das espécies de deposição e a natureza da superfície em si. O nível de turbulência na atmosfera, especialmente na camada mais próxima do solo, governa a taxa de deposição na qual as espécies são depositadas na superfície. Para os gases, a solubilidade e a reatividade química podem afetar a absorção na superfície, já para as partículas, o tamanho, a densidade e a forma podem ser os fatores determinantes. A superfície em si é um fator da deposição seca, porque uma superfície não reativa pode não permitir a absorção ou adsorção de gases; por sua vez, uma superfície lisa

pode levar ao rebatimento da partícula. Superfícies naturais com vegetação são mais difíceis de descrever teoricamente e, geralmente, promovem a deposição seca.

A deposição úmida refere-se aos processos naturais pelos quais gases e material particulado são removidos da atmosfera por processos hidrometeorológicos (nuvem, nevoeiro, chuva, neve). Vários termos diferentes são usados como sinônimos para a deposição úmida, incluindo eliminação de precipitação, remoção úmida, lavagem e chuva. O *rainout* significa que gases e partículas do aerossol são incorporados em gotículas de nuvem antes da formação de gotas de chuva dentro da nuvem, e *washout* consiste nas gotas de chuva, abaixo da base da nuvem que, enquanto caem, incorporam moléculas gasosas e partículas de aerossol.

Há, via remoção úmida, quatro maneiras de deposição de uma substância: eliminação de precipitação, isto é, remoção de espécies por uma nuvem chuvosa; interceptação de nuvens, ou seja, o impacto de gotículas de nuvens no terreno, geralmente no topo das altas montanhas; deposição de nevoeiro, isto é, remoção do material por sedimentação de gotículas de névoa; e deposição de neve, remoção de material durante uma tempestade de neve.

Em todos esses processos, três etapas são necessárias para a remoção úmida de gases ou partículas: primeiro devem ser levados para a presença de água, depois as espécies devem ser eliminadas pelos processos hidrometeorológicos e, finalmente, são entregues à superfície da Terra. Além disso, o composto pode sofrer transformações durante cada um dos passos acima, e quase todos os processos são reversíveis, por exemplo, a chuva pode limpar as partículas abaixo da nuvem, mas as gotas de chuva que evaporam produzem novos aerossóis.

3.6 CÁLCULO FRACIONÁRIO

O cálculo fracionário tem se mostrado importante na discussão de problemas advindos de várias áreas do conhecimento. Uma de suas vantagens em aplicações é a sua propriedade não local, ou seja, o próximo estado de um sistema não depende apenas de seu estado atual, mas sim de todos os anteriores, traduzindo melhor a realidade da natureza. Assim como o cálculo de ordem inteira tem a ele associado uma classe de funções, o cálculo de ordem fracionária também está associado a algumas funções; entre elas, a função de Mittag-Leffler merece destaque, pois desempenha um papel fundamental na solução de equações diferenciais fracionárias.

A utilização de cálculo fracionário na modelagem de difusão turbulenta é justificada pelo comportamento não diferenciável no problema e pela presença de difusão anômala. Nas últimas décadas, milhares de trabalhos foram realizados com o objetivo de explicar a difusão

anômala. No entanto, poucos com a análise da validade de modelos baseados em equações diferenciais clássicas e/ou o uso de operadores diferenciais não usuais, para descrever sistemas que exibem comportamento não diferencial e/ou dinâmica anômala.

As derivadas fracionárias têm muitas versões. As mais conhecidas e utilizadas são as formulações propostas por Riemann-Liouville e por Caputo.

3.6.1 Contexto

O cálculo de ordem não-inteira, conhecido como cálculo fracionário, nomenclatura adotada nesse trabalho, origina-se na mesma época do cálculo de ordem inteira, porém seu desenvolvimento ocorreu de maneira mais lenta. Sua origem iniciou-se a partir de uma pergunta feita por Leibniz para l'Hôpital por meio de correspondência, onde indagou-se sobre uma generalização da derivada de ordem inteira para uma ordem arbitrária. Como resposta a essa pergunta, l'Hôpital questionou: “e se a ordem da derivada fosse meio, ou seja, qual a interpretação para a derivada que tenha como ordem o número fracionário $\frac{1}{2}$?”. Leibniz por sua vez, fez um resposta audaciosa, em que assegurava que para $y(x) = x$, a igualdade $d^{\frac{1}{2}}x = x\sqrt{dx}:x$, aparentemente um paradoxo, algum dia geraria consequências frutíferas (CAMARGO 2009).

Após esses registros, teve-se os primeiros passos para a elaboração de uma teoria que teve a colaboração de muitos matemáticos como Euler, Laplace, Lagrange entre outros. O primeiro trabalho que levou ao que hoje chamamos a formulação da derivada fracionária, segundo Riemann Liouville foi escrito por Sonin, em 1869, já a derivada proposta por Caputo foi formulada apenas em 1969 (CAMARGO 2009).

Cerca de 280 anos após a correspondência entre Leibniz e l'Hôpital, em 1974, Ross organizou o primeiro congresso internacional que tinha como um de seus objetivos a popularização do tema para que houvesse um maior interesse dos cientistas e as pesquisas envolvendo o cálculo fracionário aumentassem. Na década de 80 tem-se um aumento significativo em pesquisas envolvendo o cálculo fracionário, ocorrendo o segundo congresso também organizado por Ross (CAMARGO 2009).

Importantes obras sobre o cálculo fracionário foram publicadas. Pode-se destacar o importante livro de Podlubny, publicado em 1999 no qual tem-se o essencial do cálculo fracionário, e em 2005, Zaslavsky publica o livro especialmente dedicado a modelos fracionários de cinética anômala de processos complexos (CAMARGO 2009).

Embora seja a evolução do cálculo fracionário tenha sido muito grande, algumas questões ainda permanecem em aberto, dentre as quais podemos destacar a sua interpretação geométrica.

3.6.2 Integração

O cálculo fracionário conforme proposto por Riemann-Liouville e por Caputo é construído a partir da continuação analítica do teorema de Cauchy para integrais repetidas. Tendo obtido a integral fracionária ${}_a J_x^\alpha$ corretamente, obtém-se, então, uma definição para a derivada fracionária.

O teorema de Leibniz refere-se à diferenciação de uma integral, resultado que será necessário na demonstração do teorema de Cauchy para integrais repetidas. Generalizando o teorema de Cauchy para um número α qualquer, obtém-se a chamada integral fracionária de Riemann-Liouville.

Definição: Sejam $\alpha \in \mathbb{R}_+$, f uma função integrável em qualquer subintervalo de $[a, b]$; então, para $t \in [a, b]$ denota-se por J^α e definem-se as integrais fracionárias de Riemann-Liouville de ordem α , à esquerda e à direita, respectivamente, como ${}_a J_x^\alpha$ e ${}_t J_b^\alpha$:

$${}_a J_x^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_a^x (u-x)^{\alpha-1} f(u) du \quad t > a \quad (10)$$

$${}_t J_b^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_t^b (x-u)^{\alpha-1} f(u) du \quad b > t \quad (11)$$

Para o α inteiro, a integral fracionária de Riemann-Liouville definida acima coincide com a integração usual da ordem n inteira. Além disso, a partir da definição, é fácil ver que a integral fracionária de Riemann-Liouville converge para qualquer função integrável f se $\alpha > 1$. Ademais, é possível provar a sua convergência para $f \in L_1[a, b]$, mesmo para $0 < \alpha < 1$.

3.6.3 Derivação

As derivadas fracionárias têm muitas versões. As mais conhecidas e utilizadas são as formulações propostas por Riemann-Liouville e por Caputo.

Definição (derivada de Riemann-Liouville): a derivada fracionária de Riemann-Liouville à esquerda de ordem $\alpha > 0$ ($\alpha \in \mathbb{R}$) é definida por ${}_a D_x^\alpha f(x) = D_x^n J_x^{n-\alpha} f(x)$ com $n = [\alpha] + 1$, sendo:

$${}_a D_x^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \frac{d^n}{dx^n} \int_a^x \frac{f(u)}{(x-u)^{1+\alpha-n}} du \quad n = [\alpha] + 1, \alpha \in \mathbb{R}_+, a \in \mathbb{R} \quad (12)$$

Definição (derivada fracionária de Caputo): a derivada fracionária à esquerda de Caputo de ordem $\alpha > 0, \alpha \in \mathbb{R}$ é definida por ${}_a^c D_x^\alpha f(x) = J_x^{n-\alpha} D_x^n f(x)$ com $n = [\alpha] + 1$, sendo:

$${}_a^c D_x^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_a^x \frac{f^{(n)}(u)}{(x-u)^{1+\alpha-n}} du \quad n = [\alpha] + 1, \alpha \in \mathbb{R}_+, a \in \mathbb{R} \quad (13)$$

em que $f^{(n)}(u) = \frac{d^n f(u)}{du^n}$ são derivadas de ordem n e $f^{(n)}(u) \in L_1[a, b]$.

Definição: Considere uma função real $f: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ com d variáveis reais $x_1, x_2 \dots x_d$ definidas no domínio $\Omega = [a_1, b_1] \times \dots \times [a_d, b_d] \subset \mathbb{R}^d$. Definem-se as derivadas parciais fracionárias de Riemann-Liouville e Caputo de ordem $\alpha \in \mathbb{R}_+$, para x_i ($n = [\alpha] + 1, a_i, b_i \in \mathbb{R}$), como:

$$\frac{\partial^\alpha}{\partial x_i^\alpha} f(x_1, \dots, x_d) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \frac{d^n}{dx_i^n} \int_a^x \frac{f(x_1, \dots, x_{i-1}, u, x_i + 1, \dots, x_d)}{(x_i - u)^{1+\alpha-n}} du \quad (14)$$

e

$${}_a^c \frac{\partial^\alpha}{\partial x_i^\alpha} f(x_1, \dots, x_d) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_a^x \frac{\partial_u^n f(x_1, \dots, x_{i-1}, u, x_i + 1, \dots, x_d)}{(x_i - u)^{1+\alpha-n}} du \quad (15)$$

respectivamente, em que ∂_u^n é a derivada parcial de um inteiro de ordem n para a variável u.

3.6.4 Transformada de Laplace para derivadas fracionárias

A metodologia usada para a resolução das equações de advecção-difusão presentes neste trabalho, apresentada no Capítulo 5, faz uso das transformadas de Laplace, cujos cálculos seguem abaixo, utilizando as duas definições de derivada fracionária, de Riemann-Liouville e de Caputo. O objetivo desta seção é apresentar a justificativa da escolha da definição que será usada nos próximos capítulos.

Teorema: seja $\alpha \in \mathbb{R}$ com $n-1 < \alpha \leq n$ e $n \in \mathbb{N}$. A transformada de Laplace de Riemann-Liouville é dada por:

$$\mathcal{L}[D^\alpha f(t)] = s^\alpha \mathcal{L}[f(t)] - \sum_{k=0}^{n-1} s^{n-1-k} g^{(k)}(0) \quad (16)$$

em que

$$g(t) = J^{n-\alpha} f(t)$$

Teorema: Seja $\alpha \in \mathbb{R}$ com $n-1 < \alpha \leq n$ e $n \in \mathbb{N}$. A transformada de Laplace de Caputo é dada por

$$\mathcal{L}[_a^C D_x^\alpha f(t)] = s^\alpha \mathcal{L}[f(t)] - \sum_{k=0}^{n-1} s^{n-1-k} f^{(k)}(0) \quad (17)$$

Demonstração:

Sabe-se que $_a^C D_x^\alpha f(x) = J_x^{n-\alpha} D_x^n f(x)$.

Segue que:

$$\mathcal{L}[_a^C D_x^\alpha f(t)] = \mathcal{L}[J^{n-\alpha} D^n f(t)] = \mathcal{L}\left[\frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_0^t (t-u)^{n-\alpha-1} D^n[f(u)] du\right]$$

Note que a integral acima pode ser escrita como produto de convolução, ou seja:

$$\mathcal{L}[_a^C D_x^\alpha f(t)] = \mathcal{L}\left[\frac{(t-u)^{n-\alpha-1}}{\Gamma(n-\alpha)}\right] \mathcal{L}[D^n f(u)]$$

Observa-se que:

$$\mathcal{L}\left[\frac{(t-u)^{n-\alpha-1}}{\Gamma(n-\alpha)}\right] = s^{\alpha-n} \quad \text{e} \quad \mathcal{L}[D^n f(u)] = s^n \mathcal{L}[f(t)] - \sum_{k=0}^{n-1} s^{n-1-k} f^{(k)}(0)$$

Logo:

$$\mathcal{L}[_\alpha^C D_x^\alpha f(t)] = s^{\alpha-n} \left\{ s^n \mathcal{L}[f(t)] - \sum_{k=0}^{n-1} s^{n-1-k} f^{(k)}(0) \right\} = s^\alpha \mathcal{L}[f(t)] - \sum_{k=0}^{n-1} s^{\alpha-1-k} f^{(k)}(0)$$

A transformada de Laplace para a derivada segundo Riemann-Liouville necessita do conhecimento das condições iniciais em termos da integral fracionária $J^{n-\alpha}$ e de suas derivadas de ordem $k=1,2,3,\dots, n-1$. Por outro lado, a transformada de Laplace da derivada fracionária segundo Caputo é mais apropriada visto que requer apenas o conhecimento das condições iniciais dadas e suas derivadas de ordem $k=1,2,3,\dots, n-1$ que são fisicamente interpretáveis.

4 DESCRIÇÃO DO MODELO

Para descrever a dispersão de poluentes atmosféricos é preciso associá-los a métodos matemáticos, para obter uma análise mais realística da influência exercida por tais poluentes no meio ambiente. A advecção e a difusão de um poluente, na forma que ocorrem, mostram o que ocorre quando o mesmo é liberado num meio fluido, em nosso caso a atmosfera. Esses escoamentos possuem uma abordagem tradicional que é realizada pelo princípio da conservação de massa, apresentando muitas vezes caráter turbulento.

4.1 A EQUAÇÃO DE ADVECÇÃO-DIFUSÃO

A compreensão do fenômeno de difusão é importante, pois a circulação na atmosfera é turbulenta, sendo necessário obter uma equação que governe o processo de mistura do poluente com o meio. As velocidades e as concentrações são irregulares quando se considera um escoamento turbulento, e tendem a oscilar em torno de seus valores médios de forma aleatória, dificultando uma descrição mais detalhada das concentrações e da velocidade do escoamento. Um tratamento matemático das equações que representam tal escoamento se faz necessário para que se gaste menor tempo computacional, isso justifica a aplicação de uma modelagem aos termos turbulentos de forma a reduzir o custo computacional da solução, mas sem perda significativa de informação sobre a turbulência.

O processo de transporte e dispersão de uma espécie genérica pode ser descrito utilizando a equação de advecção-difusão, como segue:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} + S = 0 \quad (18)$$

em que C representa a concentração dos poluentes, u , v e w representam as componentes de velocidade do vento nas direções x , y e z respectivamente, e S é o termo fonte.

Usa-se o método de decomposição *Reynolds*, no qual se decompõem as variáveis de interesse em uma parte média e uma flutuação em torno do valor médio (parte turbulenta), tendo por objetivo definir equações para a evolução média das variáveis da seguinte forma:

$$\left. \begin{aligned} C &= \bar{C} + C' \\ u &= \bar{u} + u' \\ v &= \bar{v} + v' \\ w &= \bar{w} + w' \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

em que a parte média é representada pela barra superior, e a flutuação, pelo apóstrofo. Define-se a parte média de cada componente da seguinte maneira:

$$\left. \begin{aligned} \bar{C} &= \frac{1}{t} \int_0^t C dt \\ \bar{u} &= \frac{1}{t} \int_0^t u dt \\ \bar{v} &= \frac{1}{t} \int_0^t v dt \\ \bar{w} &= \frac{1}{t} \int_0^t w dt \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

O valor de t deve ser suficientemente grande quando comparado com o tempo característico das flutuações turbulentas, mas deve ser pequeno quando comparado com as escalas temporais típicas das variações do escoamento médio, caso ele não seja permanente (TENNEKES, 1972).

Aplicando-se a equação (19) na (18) pode-se reescrever a equação de advecção-difusão obtendo:

$$\frac{\partial(\bar{C} + c')}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{u} + u')(\bar{C} + c')}{\partial x} + \frac{\partial(\bar{v} + v')(\bar{C} + c')}{\partial y} + \frac{\partial(\bar{w} + w')(\bar{C} + c')}{\partial z} + S = 0 \quad (21)$$

Desprezando os produtos entre os valores de flutuação e os valores médios têm-se

$$\frac{\partial C'}{\partial t} + \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + u \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} + v \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} + w \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} + u \frac{\partial C'}{\partial x} + v \frac{\partial C'}{\partial y} + w \frac{\partial C'}{\partial z} + S = 0 \quad (22)$$

Aplicando a média de Reynolds em cada termo, considerando que a correlação entre flutuação e quantidades médias é nula e que a média da flutuação com o tempo é zero, a equação de advecção-difusão que descreve concentrações a partir de uma fonte contínua pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + u \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} + v \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} + w \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} = -\frac{\partial \overline{u'C'}}{\partial x} - \frac{\partial \overline{v'C'}}{\partial y} - \frac{\partial \overline{w'C'}}{\partial z} + S \quad (23)$$

em que \bar{C} representa a concentração média dos poluentes, u, v e w as componentes do vento médio na direção x, y e z respectivamente e S é o termo fonte. Os termos $\overline{u'C'}$, $\overline{v'C'}$, e $\overline{w'C'}$ representam, respectivamente, os fluxos turbulentos de poluentes nas direções longitudinal, lateral e vertical. Sendo a turbulência dominante nos processos de transporte e dispersão, pode-se negligenciar o termo de difusão molecular.

Os fluxos turbulentos na equação (23) são desconhecidos, portanto não é possível resolvê-la diretamente causando assim o problema de fechamento da turbulência. Uma das formas de resolver esse problema é usando a teoria K, na qual é possível modelar os fluxos turbulentos que aparecem na equação (23), fazendo-os diretamente proporcionais aos gradientes médios, porém com sinal trocado, como segue abaixo:

$$\overline{u'C'} = -K_x \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} \quad (24)$$

$$\overline{v'C'} = -K_y \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} \quad (25)$$

$$\overline{w'C'} = -K_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} \quad (26)$$

em que K_x, K_y e K_z são os coeficientes de difusão turbulenta nas direções x, y e z , respectivamente e são os responsáveis por toda a complexidade da turbulência.

A equação de advecção-difusão pode ser obtida combinando as equações acima com a equação (23) da seguinte forma, a partir desse momento consideraremos $\bar{C} = C$, a fim de simplificarmos a escrita:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) + S \quad (27)$$

em que u , v e w são as componentes de velocidade do vento nas direções x , y e z , e K_x , K_y e K_z são os coeficientes de difusão turbulenta longitudinal, lateral e vertical, respectivamente. O primeiro termo da equação (27) é a variação local, ou seja, o termo dependente do tempo responsável pelas situações não estacionárias, e os três termos restantes do lado esquerdo são os termos de advecção (transporte). Do lado direito os três primeiros termos são difusivos e o termo S representa o termo fonte (que pode conter as reações químicas).

Como a componente de velocidade do vento na direção y é muito pequena pode-se desprezá-la fazendo $v = 0$, da mesma forma, despreza-se o termo de difusão turbulenta

$\left(\text{tem-se } u \frac{\partial C}{\partial x} \gg \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) \right)$. Consideram-se, também, as seguintes hipóteses:

- $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, ou seja, estado estacionário;
- $v = w = 0$, considera-se apenas a componente de velocidade do vento na direção x .

A equação (27) é reescrita da seguinte forma:

$$u \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) + S \quad (28)$$

Os coeficientes de difusão são frequentemente considerados constantes, restringindo a solução encontrada aos casos de turbulência homogênea. Dessa forma, pode-se reescrever a equação (28) como:

$$u \frac{\partial C}{\partial x} = K_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + S \quad (29)$$

em que u é a componente de velocidade do vento na direção x e K_y e K_z são os coeficientes de difusão turbulenta lateral e vertical, respectivamente.

Supondo o fluxo nulo no solo e no topo da CLP, a equação (29) tem as seguintes condições de contorno:

$$K_z \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \text{ em } z = 0, h \quad (30)$$

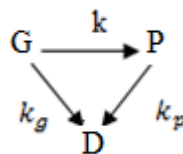
$$\frac{\partial C}{\partial y} = 0, \text{ em } y = 0, L_y \quad (31)$$

condição de fonte, com taxa de emissão constante $Q(g/s)$ na altura $H_s(m)$, e y_0 indica a posição da fonte, dada por:

$$uC(0, y, z) = Q\delta(z - H_s)\delta(y - y_0), \text{ em } x = 0 \quad (32)$$

4.2 O MODELO MATEMÁTICO

Considere a dispersão de gases reativos (G) de uma fonte pontual dependentes do tempo, num ambiente onde se passe a primeira reação química, gerando o poluente secundário P, assumindo-se, também, que ambos possam ser removidos por mecanismos, tal como a chuva. Nesse cenário, a conversão de G para P e as remoções são processos de primeira ordem com taxas k , k_g e k_p constantes como mostra o esquema:



em que D representa a remoção, para ambas as espécies a partir da atmosfera.

Há certos casos em que ocorrem transformações químicas que influenciam na formação de novos poluentes, e por isso devem ser consideradas. Neste trabalho, usa-se o dióxido de enxofre, que após algumas reações transforma-se no sulfato de enxofre, tendo a seguinte equação (ALAM; SEINFELD, 1981):

$$u \frac{\partial C(x, y, z)}{\partial x} = K_y \frac{\partial^2 C(x, y, z)}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 C(x, y, z)}{\partial z^2} - (k + k_g)C(x, y, z) \quad (33)$$

em que a constante k é a taxa de conversão do poluente primário e k_g é a taxa de remoção.

Nesse caso, considera-se como condição de fonte

$$C(0, y, z) = \frac{Q}{U} \delta(y) \delta(z - H_s), x = 0 \quad (34)$$

em que Q é a taxa de emissão, δ é a função Dirac delta, H_s a altura da fonte. Assume-se como condições de contorno

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ para } z = h \quad (35)$$

$$K_z \frac{\partial C}{\partial z} = v_d c \text{ para } z = 0 \quad (36)$$

$$\frac{\partial C}{\partial y} = 0, \text{ em } y = 0, L_y \quad (37)$$

em que h é a altura CLP e v_d é a velocidade de deposição do poluente gasoso.

Da mesma forma, a equação diferencial que governa a concentração $C_p(x, y, z)$ do poluente secundário pode ser escrita como:

$$u \frac{\partial C_p(x, y, z)}{\partial x} = K_y \frac{\partial^2 C_p(x, y, z)}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 C_p(x, y, z)}{\partial z^2} + kC(x, y, z) - k_p C_p(x, y, z) \quad (38)$$

em que k_p é a taxa de remoção (partícula).

A equação tem a seguinte condição de fonte :

$$C_p(x, y, z) = 0 \quad x = 0 \quad (39)$$

e as condições de contorno:

$$\frac{\partial C_p}{\partial y} = 0, \text{ em } y = 0, L_y \quad (40)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial z} = 0 \text{ se } z = h \quad (41)$$

$$K_z \frac{\partial C_p}{\partial z} = v_{dp} C_p \text{ se } z = 0 \quad (42)$$

em que k_p é a sua taxa de remoção e v_{dp} é a velocidade de deposição do poluente secundário.

O modelo de dispersão proposto no presente trabalho, ao contrário dos modelos usualmente encontrados na literatura, não resolve a tradicional equação advecção-difusão,

mas modifica a estrutura matemática desta equação para representar mais realisticamente no espaço a evolução da concentração de contaminantes dispersos em um escoamento turbulento.

Nesse sentido, operadores fracionários são introduzidos na equação que governa a dispersão de contaminantes na atmosfera. A utilização de cálculo fracionário na modelagem de difusão turbulenta é justificada, como já dito, pelo comportamento não diferenciável no problema e pela presença de difusão anômala. Sendo assim, considera-se a seguinte equação do poluente primário:

$$u \frac{{}^c \partial^\alpha C(x, y, z)}{\partial x^\alpha} = K_y \frac{\partial^2 C(x, y, z)}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 C(x, y, z)}{\partial z^2} - (k + k_g) C(x, y, z) \quad (43)$$

em que C representa a derivada de Caputo, K_y e K_z são as componentes cartesianas da difusividade de turbilhão nas direções y e z , respectivamente, u é a velocidade do vento longitudinal, k é a taxa de conversão do poluente primário e k_g é a taxa de remoção.

Para resolver a equação (43), é necessário especificar as condições de fonte e de contorno. Nesse caso, consideram-se as mesmas condições de fonte e de contorno apresentadas nas equações (34 - 37).

Da mesma forma, a equação diferencial que governa a concentração $C_p(x, y, z)$ do poluente secundário pode ser escrita como:

$$u \frac{{}^c \partial^\alpha C_p(x, y, z)}{\partial x^\alpha} = K_y \frac{\partial^2 C_p(x, y, z)}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 C_p(x, y, z)}{\partial z^2} + k C(x, y, z) - k_p C_p(x, y, z) \quad (44)$$

em que k_p é a taxa de remoção (partícula). A equação (44) têm as condições de fonte e de contorno iguais às equações (39 - 42).

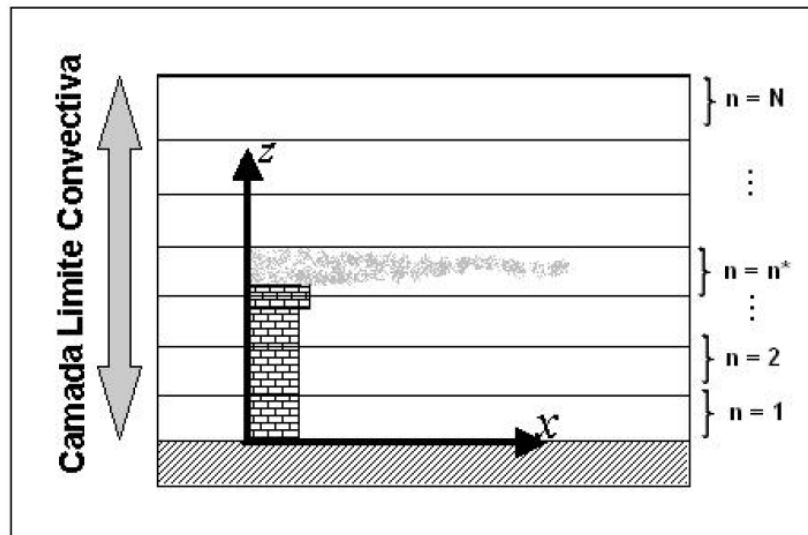
4.3 TÉCNICA ADMM

Na modelagem matemática tem-se sempre como objetivo que os modelos encontrados retratem da forma mais realística possível os fenômenos que ocorrem, neste caso, na atmosfera. Portanto, para tratar da turbulência não homogênea, deve-se considerar que a velocidade do vento e as difusividades turbulentas variam com a altura acima do solo segundo uma parametrização especificada.

Para esses casos, o método ADMM resolve a equação de advecção-difusão. Esse método consiste basicamente em dividir a CLP em subcamadas considerando-a como um

sistema de multicamadas. Assim, o domínio da variável z é dividido em vários subdomínios como visualiza-se na Figura 10. Denota-se a camada onde há emissão de poluentes por n^* .

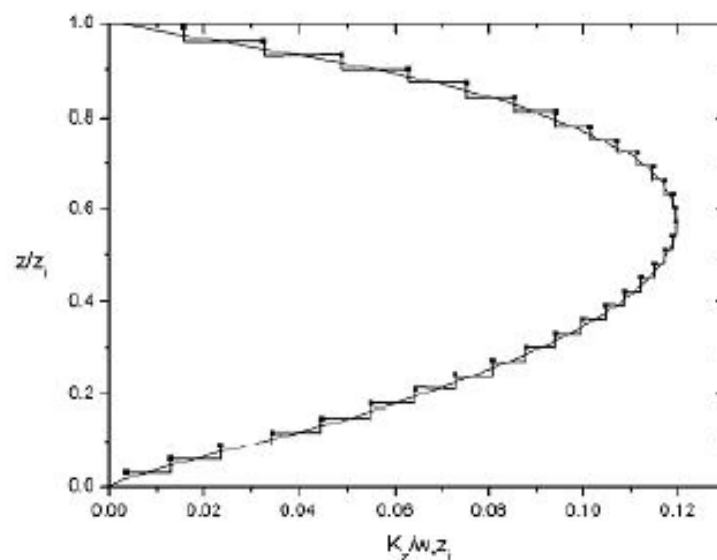
Figura 10 – Representação esquemática do modelo ADMM



Fonte: MOREIRA; VILHENA, 2005.

Em cada uma delas, toma-se uma aproximação *stepwise*, ou seja, consideram-se os valores médios dos parâmetros que dependem da altura, como, os coeficientes difusivos e o perfil de velocidade do vento. Dessa forma, obtém-se N problemas similares, acoplados por condições de interfaces de continuidade de concentração e de fluxo.

Figura 11 – Aproximação stepwise para o coeficiente de difusão vertical adimensional



Fonte: MOREIRA; VILHENA, 2005.

Como os coeficientes de difusão e o perfil de velocidade do vento têm uma dependência em relação à variável z e a altura h da CLP, que está discretizada em N subintervalos no qual em cada camada tem-se:

$$K_n = \frac{1}{z_{n+1} - z_n} \int_{z_n}^{z_{n+1}} K_z(z) dz, \quad n=1,2,\dots,N-1 \quad (45)$$

$$u_n = \frac{1}{z_{n+1} - z_n} \int_{z_n}^{z_{n+1}} u_z(z) dz, \quad n=1,2,\dots,N-1 \quad (46)$$

Dessa forma, obtém-se N problemas iguais que estão interligados por condições de continuidade de concentração e de fluxo. Considerando que K_n assume um valor constante em $z_n \leq z \leq z_{n+1}$ e as seguintes condições de continuidade de concentração e fluxo nas interfaces são consideradas:

$$\overline{C_n} = \overline{C_{n+1}} \quad n = 1, 2, \dots, N-1 \quad (47)$$

$$K_n \frac{\partial \overline{C_n}}{\partial z} = K_{n+1} \frac{\partial \overline{C_{n+1}}}{\partial z} \quad n = 1, 2, \dots, N-1 \quad (48)$$

A equação de advecção-difusão é então resolvida pela técnica da transformada de Laplace em cada subcamada.

4.4 TÉCNICA GITT

Conforme COTTA(1993), considere-se a equação:

$$\hat{A}f(x, z) = \hat{H} \quad \text{em } a < x < b \text{ e } z > 0 \quad (49)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$\text{para } x=a, \quad \mu_1 \frac{f(x, z)}{\partial x} + \mu_2 f(a, z) = 0 \quad (50)$$

$$\text{para } x=b, \quad \sigma_1 \frac{f(x, z)}{\partial x} + \sigma_2 f(b, z) = 0 \quad (51)$$

sendo \hat{A} o operador parcial associado ao problema, \hat{H} o termo da fonte e μ_1, μ_2, σ_1 e σ_2 são constantes que dependem das propriedades físicas do problema.

O primeiro passo é a expansão da variável $f(x, z)$ em uma base adequada. Para isso, reescreve-se o operador \hat{A} da seguinte forma:

$$\hat{A}f(x, z) = \hat{B}f(x, z) + \hat{L}f(x, z) \quad (52)$$

sendo \hat{L} o operador associado ao problema de Sturm-Liouville e \hat{B} o operador associado ao restante dos termos. Portanto \hat{L} tem a seguinte forma:

$$\hat{L}\psi(\lambda, x) \equiv \nabla [p(x)\nabla \psi(\lambda, x)] + q(x)\psi(\lambda, x) \quad (53)$$

em que as funções $p(x)$ e $q(x)$ devem ser reais e contínuas, com $p(x) > 0$ para $\forall x \in (a, b)$.

Define-se, o problema auxiliar a partir das equações

$$\hat{L}\psi(\lambda, x) + \lambda^2 \psi(\lambda, x) = 0 \quad \text{para } x \in (a, b) \quad (54)$$

$$\text{para } x=a, \quad \mu_1 \frac{\partial \psi(\lambda, z)}{\partial x} + \mu_2 \psi(\lambda, a) = 0 \quad (55)$$

$$\text{para } x=b, \quad \sigma_1 \frac{\partial \psi(x, z)}{\partial x} + \sigma_2 \psi(\lambda, b) = 0 \quad (56)$$

As constantes μ_1, μ_2, σ_1 e σ_2 devem ser as mesmas do problema original. A equação pode ser reescrita para um λ_i qualquer uma vez que o parâmetro é independente das constantes. Dessa forma sendo $\psi_i(x) \equiv \psi_i(\lambda_i, x)$. tem-se:

$$\hat{L}\psi(x) + \lambda^2 \psi(x) = 0 \quad (57)$$

As funções $\psi_i(x)$ são as autofunções do operador \hat{L} e λ_i são os autovalores associados, formando uma base do espaço que contém o operador \hat{L} , cuja condição de ortogonalidade é definida da seguinte forma:

$$\int_0^{L_y} \frac{\psi_j(y)\psi_i(y)}{N^{\frac{1}{2}}N^{\frac{1}{2}}} dy = \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq j \\ 1, & \text{se } i = j \end{cases} \quad (58)$$

em que N_i é o quadrado da norma $\hat{L}^2(a,b)$ com a seguinte expressão:

$$N_i = \int_v \psi^2(x) dx \quad (59)$$

Expandem-se a variável $f(x, z)$ na base de autofunções encontrada da seguinte forma:

$$f(x, z) = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{f}_i(z)\psi_i(x)}{N_i^{\frac{1}{2}}} \quad (60)$$

Determinado o problema de autovalores e autovetores associados ao problema original e feita a expansão da sua variável dependente, aplica-se o seguinte operador, que é a transformada integral propriamente dita:

$$\frac{1}{N_i} \int_v \psi_i(x) dx \quad (61)$$

Realizadas todas as integrações, obtém-se um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO), em que a variável dependente é $\bar{f}_i(z)$. A obtenção dessa variável é feita solucionando esse sistema de equações e, a partir disso, truncando o somatório da equação em um número de termos suficientemente grande para se determinar aproximadamente o potencial original $f(x, z)$.

Observa-se que cada termo do somatório corresponde a uma equação do sistema de equações transformado.

5 SOLUÇÃO DO PROBLEMA

Neste capítulo, aplicam-se as técnicas apresentadas anteriormente, Capítulo 4 com o intuito de resolver as equações de advecção-difusão bidimensionais e tridimensionais fracionárias na formação de poluentes secundários. Usa-se uma técnica proposta por Astarita et al. (1979) para desacoplar a equação do poluente secundário, a fim de obter suas concentrações de uma maneira mais simples. Após isso, aplica-se a técnica ADMM combinada com técnica GITT e, por fim, utiliza-se o método de Talbot para a inversão da transformada de Laplace.

5.1 SOLUÇÃO DO MODELO BIDIMENSIONAL

A equação de advecção-difusão fracionária bidimensional do poluente primário, $C(x,z)$, é dada por (ALAM; SEINFELD, 1981):

$$u \frac{{}^c \partial^\alpha C(x,z)}{\partial x^\alpha} = K_z \frac{\partial^2 C(x,z)}{\partial z^2} - (k + k_g) C(x,z), \quad 0 < \alpha \leq 1 \quad (62)$$

para $0 < z < h$ e $x > 0$, em que h é a altura da CLP, C representa a derivada de Caputo e α é a ordem da derivada fracionária; K_z é o coeficiente de difusão na direção de z e u é a velocidade longitudinal do vento.

Para resolver a equação (62) é necessário especificar a condição de fonte e as de contorno. A condição de fonte pode ser definida da seguinte forma:

$$C(0, z) = \frac{Q}{u} \delta(z - H_s) \quad (63)$$

em que Q é a taxa de emissão, $\delta(\cdot)$ é a função delta de Dirac e H_s é a altura da fonte. As condições de contorno são dadas por:

$$K_z \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad z = h \quad (64)$$

$$K_z \frac{\partial C}{\partial z} = v_d C, \quad z = z_o \quad (65)$$

em que v_d é a velocidade de deposição do poluente gasoso(primário).

Da mesma forma, a equação diferencial que governa a concentração de C_p do poluente secundário, pode ser escrita como:

$$u \frac{\partial^\alpha C_p(x, z)}{\partial x^\alpha} = K_z \frac{\partial^2 C_p(x, z)}{\partial z^2} + w_s \frac{C_p \partial(x, z)}{\partial z} + kC(x, z) - k_p C_p(x, z) \quad (66)$$

em que k_p é a taxa de remoção (partícula) e w_s é a velocidade de sedimentação gravitacional das partículas. A equação tem a seguinte condição de fonte:

$$C_p(0, z) = 0 \quad (67)$$

e as condições de contorno,

$$K_z \frac{\partial C_p}{\partial z} = 0, \quad z = h \quad (68)$$

$$K_z \frac{\partial C_p}{\partial z} = v_{dp} C_p, \quad z = z_o \quad (69)$$

sendo v_{dp} a velocidade de deposição do poluente secundário.

Observa-se que a equação (66) é acoplada a equação (62), sendo necessária uma metodologia que facilite sua resolução. Com o objetivo de desacoplar o sistema, escrevem-se ambas as equações na forma compacta da seguinte maneira:

$$L \begin{bmatrix} C \\ C_p \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} k + k_g & 0 \\ -k & k_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C \\ C_p \end{bmatrix} = 0 \quad (70)$$

sendo o operador $L = -u \frac{\partial^\alpha}{\partial x^\alpha} + K_z \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Nessa sequência, tem-se a matriz definida por:

$$A' = \begin{bmatrix} k + k_g & 0 \\ -k & k_p \end{bmatrix} \quad (71)$$

cujas decomposição pode ser escrita como $A' = RMR^{-1}$, sendo:

$$R = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ k & 1 \end{bmatrix}, \quad M = \begin{bmatrix} k + k_g & 0 \\ 0 & k_p \end{bmatrix}, \quad R^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -k & 1 \end{bmatrix} \quad (72)$$

Além disso, uma nova concentração B é definida da seguinte maneira:

$$\begin{bmatrix} C \\ B \end{bmatrix} = R^{-1} \begin{bmatrix} C \\ C_p \end{bmatrix} \quad (73)$$

O método proposto por Astarita et al. (1979) possibilita a obtenção do seguinte sistema desacoplado:

$$LC - (k + k_g)C = 0 \quad (74)$$

$$LB - k_p B = 0 \quad (75)$$

Da equação (73), segue a seguinte relação:

$$B(x, z) = C_p(x, z) - \frac{kC(x, z)}{k_p - k - k_g} \quad (76)$$

Logo, tem-se uma equação auxiliar B(x,z) escrita como:

$$u \frac{\partial^\alpha B(x, z)}{\partial x^\alpha} = K_z \frac{\partial^2 B(x, z)}{\partial z^2} - k_p B(x, z) \quad (77)$$

Com as devidas condições de fonte e de contorno como segue,

$$B(0, z) = \frac{-k}{(k_p - k - k_g)} C(0, z) \quad (78)$$

$$K_z \frac{\partial B}{\partial z} = 0, \quad z = h \quad (79)$$

$$K_z \frac{\partial B}{\partial z} = v_{dp} B + \frac{k(v_{dp} - v_d)}{(k_p - k - k_g)} C, \quad z = z_o \quad (80)$$

As equações para C(x,z) e B(x,z) podem ser resolvidas de maneira independente, ou seja, o problema está desacoplado. Uma vez obtidas as soluções, a concentração do poluente secundário é facilmente calculada pela equação (76).

5.1.1 Solução das equações bidimensionais desacopladas

As equações (62) e (77) precisam ser resolvidas, para isso usa-se o método ADMM (Moreira e Vilhena, 2009). Dessa forma, a equação (62) pode ser reescrita como um sistema de multicamadas da seguinte forma:

$$u_n \frac{{}^c \partial^\alpha C_n(x, z)}{\partial x^\alpha} = K_z^n \frac{\partial^2 C_n(x, z)}{\partial z^2} - (k + k_g) C_n(x, z) \quad (81)$$

com $z_n \leq z \leq z_{n+1}$, $x > 0$; $n = 1, 2, 3 \dots N$, onde N é o número de subcamadas que a CLP foi dividida, sendo C_n a contração na n -ésima camada. Seguindo a metodologia ADMM, para encontrar a turbulência verticalmente não homogênea (dependente da variável z), são impostas condições de continuidade para a concentração e o fluxo de concentração nas interfaces apresentadas nas equações (62) e (62).

O método ADMM é aplicado de maneira análoga na equação (77), resultando em:

$$u_n \frac{{}^c \partial^\alpha B_n(x, z)}{\partial x^\alpha} = K_z^n \frac{\partial^2 B_n(x, z)}{\partial z^2} - k_p B_n(x, z) \quad (82)$$

com as mesmas condições de contorno e de fonte. Agora, é possível solucionar as equações (81) e (82), que serão resolvidas para cada subcamada N .

Para a resolução da equação (81), e posteriormente da (82), aplica-se a transformada de Laplace na variável x , escrevendo $\mathcal{L}\{C_n(x, z)\} = \hat{c}_n(s, z)$ e utilizando a definição dada por Caputo, para obter:

$$\frac{\partial^2 \hat{c}_n(s, z)}{\partial z^2} - \left(\frac{u_n s^\alpha + k + k_g}{K_z^n} \right) \hat{c}_n(s, z) = - \frac{Q s^{\alpha-1}}{K_z^n} \delta(z - H_s) \quad (83)$$

A equação (83) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 \hat{c}_n(s, z)}{\partial z^2} - \ddot{A} \hat{c}_n(s, z) = \ddot{B} \delta(z - H_s) \quad (84)$$

No qual

$$\ddot{A} = \frac{u_n s^\alpha + k + k_g}{K_z^n} \text{ e } \ddot{B} = -\frac{Q s^{\alpha-1}}{K_z^n} \quad (85)$$

A solução geral da equação (85) pode ser escrita sob a forma:

$$\ddot{C}_g = \ddot{C}_h + \ddot{C}_{part} \quad (86)$$

em que \ddot{C}_h é a parte homogênea da solução e \ddot{C}_{part} é a parte particular.

5.1.1.1 Solução homogênea

A equação homogênea associada à equação (85) é dada por:

$$\frac{\partial^2 \hat{C}_n}{\partial z^2} - \ddot{A}_n \hat{C}_n(s, z) = 0 \quad (87)$$

obtem-se:

$$\begin{aligned} R_n^2 - \ddot{A}_n &= 0 \\ R &= \sqrt{\ddot{A}_n} \end{aligned} \quad (88)$$

Portanto, a solução homogênea é dada por:

$$\ddot{C}_h = g_{1n} e^{R_n z} + g_{2n} e^{-R_n z} \quad (89)$$

5.1.1.2 Solução particular

Relacionando a solução particular com a homogênea, encontra-se a solução homogênea escrevendo-a sob a seguinte forma integral:

$$C_{part} = \int_0^z G(z, \xi) h(\xi) d\xi \quad (90)$$

em que $h(\xi)$ é a função impulso dada por $h(\xi) = \ddot{B}_n \delta(\xi - H_s)$ e $G(z, \xi)$ é a Função de Green definida por:

$$G(z, \xi) = \frac{y_1(\xi)y_2(z) - y_1(z)y_2(\xi)}{W[y_1(\xi)y_2(\xi)]} \quad (91)$$

sendo y_1 e y_2 soluções linearmente independentes da equação homogênea associada e $W[y_1(\xi)y_2(\xi)]$ é o wronskiano dessas duas soluções. Consideram-se as soluções $y_1(\xi) = e^{R_n \xi}$ e $y_2(\xi) = e^{-R_n \xi}$.

Tem-se

$$W[y_1(\xi)y_2(\xi)] = -2R_n \quad (92)$$

Daí, a Função de Green procurada deste problema é

$$G(z, \xi) = \frac{e^{R_n \xi} e^{-R_n z} - e^{-R_n \xi} e^{R_n z}}{-2R_n} \quad (93)$$

Dessa forma,

$$C_{part} = \int_0^z \frac{e^{R_n \xi} e^{-R_n z} - e^{-R_n \xi} e^{R_n z}}{-2R_n} [\ddot{B}_n \delta(\xi - H_s)] d\xi \quad (94)$$

De onde se obtém:

$$C_{part} = \frac{Qs^{\alpha-1}}{2K_{zn}R_n} [e^{-R_n(z-H_s)} - e^{R_n(z-H_s)}] \quad (95)$$

Portanto a solução da equação (85) é dada por:

$$\hat{c}_n(s, z) = g_{1n}e^{R_{1n}z} + g_{2n}e^{-R_{1n}z} - \frac{Qs^{\alpha-1}}{R_{2n}} [e^{R_{1n}(z-H_s)} - e^{-R_{1n}(z-H_s)}] \quad (96)$$

em que

$$R_{1n} = \left(\frac{u_n s^\alpha + k + k_g}{K_{zn}} \right)^{1/2} ; \quad R_{2n} = 2 [K_{zn} (u_n s^\alpha + k + k_g)]^{1/2} \quad (97)$$

e g_{1n} e g_{2n} são as constantes que resultam da resolução do sistema linear aplicando as condições de interface.

De forma similar, o método ADMM é aplicado na equação (82), obtendo a solução:

$$\hat{b}_n(s, z) = f_{1n}e^{T_{1n}z} + f_{2n}e^{-T_{1n}z} - \frac{kQs^{\alpha-1}}{(k_p - k - k_g)T_{2n}} \left[e^{T_{1n}(z-H_s)} - e^{-T_{1n}(z-H_s)} \right] \quad (98)$$

em que

$$T_{1n} = \left(\frac{u_n s^\alpha + k_p}{K_z^n} \right)^{1/2} ; \quad T_{2n} = 2 \left[K_z^n (u_n s^\alpha + k_p) \right]^{1/2} \quad (99)$$

A solução geral é obtida quando se determinam as variáveis g_{1n} e g_{2n} (de maneira análoga para f_{1n} e f_{2n}) aplicando as $(2N-2)$ condições de interface:

$$\text{em } z=0 \rightarrow k_z \frac{\partial C_n'^2}{\partial z} C_{i1}(s, 0) = 0$$

$$\text{em } z = z_1 \quad \begin{cases} C_{i1}(s, z_1) = C_{i2}(s, z_1) \\ k_{z1} \frac{\partial C_n'^2}{\partial z} C_{i1}(s, z_1) = k_{z2} \frac{\partial C_n'^2}{\partial z} C_{i2}(s, z_1) \end{cases}$$

$$\text{em } z = z_2 \quad \begin{cases} C_{i2}(s, z_2) = C_{i3}(s, z_3) \\ k_{z2} \frac{\partial C_n'^2}{\partial z} C_{i2}(s, z_2) = k_{z3} \frac{\partial C_n'^2}{\partial z} C_{i3}(s, z_3) \end{cases}$$

$$\text{em } z = z_3 \quad \begin{cases} C_{i3}(s, z_3) = C_{i4}(s, z_4) \\ k_{z3} \frac{\partial C_n'^2}{\partial z} C_{i3}(s, z_3) = k_{z4} \frac{\partial C_n'^2}{\partial z} C_{i4}(s, z_4) \end{cases}$$

⋮

$$\text{em } z = z_{N-1} \quad \begin{cases} C_{iN-1}(s, z_{N-1}) = C_{iN}(s, z_N) \\ k_{zN-1} \frac{\partial C_n'^2}{\partial z} C_{i(N-1)}(s, z_{N-1}) = k_{zN} \frac{\partial C_n'^2}{\partial z} C_{iN}(s, z_N) \end{cases}$$

$$\text{em } z = z_h \quad k_{zN} \frac{\partial C_n'^2}{\partial z} C_{iN}(s, z_h) = 0$$

Com as equações acima se obtém um sistema linear dado por $MX=b$, que tem dimensão $d = 2N$ dada por:

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & M_{43} & M_{44} & M_{45} & M_{46} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & M_{53} & M_{54} & M_{55} & M_{56} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & M_{65} & M_{66} & M_{67} & M_{68} & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & M_{75} & M_{76} & M_{77} & M_{78} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & M_{d-1, d-3} & M_{d-1, d-2} & M_{d-1, d-1} & M_{d-1, d} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & M_{d, d-1} & M_{d, d} \end{bmatrix}$$

$$X = [C_{21} \ C_{12} \ C_{22} \ C_{13} \ C_{23} \ \dots \ C_{1N} \ C_{2N}]^T$$

$$b = [0 \ 0 \ 0 \ 0 \ \dots \ -Sp_{n^*} \ -Sp'_{n^*} \ \dots \ 0 \ 0]^T$$

n^* = região de emissão

Sp_{n^*} = solução particular

Sp'_{n^*} = derivada da função particular (aplicadas na região de emissão)

A matriz M é definida por:

$$M_{11} = R_{i1}$$

$$M_{12} = -R_{i1}$$

para $n = 1, 2, 3, \dots, N$. Assim,

$$M_{2n, 2n-1} = e^{R_{i1}z_n}$$

$$M_{2n, 2n} = e^{-R_{i1}z_n}$$

$$M_{2n, 2n+1} = -e^{R_{i(n+1)}z_n}$$

$$M_{2n, 2n+2} = e^{-R_{i(n+1)}z_n}$$

$$M_{2n+1, 2n-1} = k_{z_n} R_{in} e^{R_{in}z_n}$$

$$M_{2n+1,2n} = k_{z_n}[-R_{in}]e^{-R_{in}z_n}$$

$$M_{2n+1,2n+1} = -k_{z_{n+1}}R_{i(n+1)}e^{R_{i(n+1)}z_n}$$

$$M_{2n+1,2n+2} = -k_{z_{n+1}}[-R_{i(n+1)}]e^{-R_{i(n+1)}z_n}$$

e

$$M_{d,d-1} = [R_{iN}]e^{[R_{iN}]z_n}$$

$$M_{d,d} = [-R_{iN}]e^{[-R_{iN}]z_n}$$

Para obter o valor de $C_n(x,z)$ (e $B_n(x,z)$), é necessário aplicar a transformada inversa de Laplace na equação, da seguinte forma:

$$\hat{c}_n(s, z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{sx} [g_{1n}e^{R_{1n}z} + g_{2n}e^{-R_{1n}z} - \frac{Qs^{\alpha-1}}{R_{2n}} [e^{R_{1n}(z-H_s)} - e^{-R_{1n}(z-H_s)}]] ds \quad (100)$$

5.1.2 Inversão da transformada de Laplace

Finalmente, é necessário aplicar o método de inversão da transformada de Laplace nas soluções encontradas. Nessa tese, utilizou-se o método numérico de inversão conhecido como algoritmo de Fixed Talbot (FT) (TALBOT, 1979). Obteve-se então:

$$C_n(x, z) = \frac{r}{M} \left\{ \frac{1}{2} c_n(r, z) e^{rx} + \sum_{k=1}^{M-1} Re \left[e^{xs(\theta_k)} \hat{c}_n(s(\theta_k), z) (1 + i\tau(\theta_k)) \right] \right\} \quad (101)$$

em que

$$s(\theta_j) = r\theta(cot\theta + i), -\pi < \theta < +\pi \quad (102)$$

$$\tau(\theta_j) = \theta_j + (\theta_j cot\theta - 1) cot\theta_k \quad (103)$$

$$\theta_j = \frac{k\pi}{M} \quad (104)$$

sendo r um parâmetro baseado em experimentos numéricos $\left(r = \frac{2M}{5x}\right)$ e M^* o número de termos no somatório no algoritmo de FT.

Analogamente, o método de inversão é aplicado para obter a concentração B_n . A concentração do poluente secundário na n -ésima camada é obtida das concentrações de C_n e B_n através da relação:

$$C_{pn}(x, z) = B_n(x, z) + \frac{kC_n(x, z)}{k_p - k - k_g} \quad (105)$$

que é a solução de concentração para a partícula na forma desacoplada.

5.2 SOLUÇÃO DO MODELO TRIDIMENSIONAL

A resolução das equações tridimensionais possui certa semelhança com a resolução das equações bidimensionais, pois também utiliza o método proposto por Astarita (1979) para desacoplar o sistema e o método ADMM.

A equação (43) é acoplada à equação (44), sendo necessária uma abordagem que facilite a sua resolução (ALAM; SEINFELD, 1981). Para isso, ambas as equações são escritas na seguinte forma compacta, como em (70), mas considerando o seguinte operador:

$$L = -u \frac{\partial^\alpha}{\partial x^\alpha} + K_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (106)$$

Da mesma maneira, é possível definir a matriz:

$$A' = \begin{bmatrix} k + k_g & 0 \\ -k & k_p \end{bmatrix} \quad (107)$$

cuja decomposição é a mesma apresentada em (72).

Além disso, é possível definir uma nova concentração B , e pelo método apresentado por Astarita et al. (1979) obter o seguinte sistema desacoplado:

$$LC - (k + k_g)C = 0 \quad (108)$$

$$LB - k_p B = 0 \quad (109)$$

E a seguinte relação também é obtida:

$$B(x, y, z) = C_p(x, y, z) - \frac{kC(x, y, z)}{k_p - k - k_g} \quad (110)$$

Dessa forma, a equação auxiliar B(x,y,z) pode ser escrita, com as devidas condições de contorno, da seguinte forma:

$$u \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = K_y \frac{\partial^2 B}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 B}{\partial z^2} - k_p B(x, y, z) \quad (111)$$

com as condições de fonte e de contorno sendo:

$$B(0, y, z) = \frac{-k}{(k_p - k - k_g)} C(0, y, z) \quad \text{para } x = 0 \quad (112)$$

$$\frac{\partial B}{\partial z} = 0 \quad \text{para } z = h \quad (113)$$

$$K_z \frac{\partial B}{\partial z} = v_{dp} B - \frac{k(v_{dp} - v_d)}{k_p - k - k_g} C \quad \text{para } z = 0 \quad (114)$$

$$\frac{\partial B}{\partial y} = 0, \text{ em } y = 0, L_y \quad (115)$$

O problema está desacoplado, de modo que é possível resolver as equações para C(x,y,z) e B(x,y,z) independentemente, e através da equação (110) obter a concentração do poluente secundário .

5.2.1 Solução para as equações desacopladas

O problema agora é resolver as equações (43) e (111) e, para isso, aplica-se primeiramente, o método ADMM (MOREIRA; VILHENA, 2009). Assim, a equação (43) pode ser reescrita como um sistema multicamadas da seguinte forma:

$$u_n \frac{\partial C_n(x, y, z)}{\partial x} = K_{yn} \frac{\partial^2 C_n(x, y, z)}{\partial y^2} + K_{zn} \frac{\partial^2 C_n(x, y, z)}{\partial z^2} - (k_n + k_{gn}) C_n(x, y, z) \quad (116)$$

com $z_n \leq z \leq z_{n+1}$, $x > 0$; $n = 1, 2, 3 \dots N$, sendo N é o número de subcamadas em que a CLP foi dividida e C_n é a concentração na n -ésima camada.

De maneira análoga, aplica-se o método ADMM na equação (111):

$$u_n \frac{\partial B_n(x, y, z)}{\partial x} = K_{yn} \frac{\partial^2 B_n(x, y, z)}{\partial y^2} + K_{zn} \frac{\partial^2 B_n(x, y, z)}{\partial z^2} - k_{pn} B_n(x, y, z) \quad (117)$$

Para resolver as equações (116) e (117) usa-se a técnica GITT, onde a concentração $C_n(x, y, z)$ é expressa em uma expansão de série de autofunções ortogonais $\psi_i(y)$ na direção y , onde i é a ordem dos correspondentes autovalores λ como segue:

$$C_n(x, y, z) = \sum_{i=0}^M \frac{C_i(x, z) \psi_i(y)}{N_i^{\frac{1}{2}}} \quad \text{onde} \quad N_i = \int \psi_i(y)^2 dy \quad (118)$$

As autofunções e autovalores são determinados através da solução de um problema auxiliar que seja similar ao problema original. Nesse caso será usado o problema auxiliar de Sturm-Liouville dado por:

$$\psi_i''(y) + \lambda^2 \psi_i(y) = 0 \quad (119)$$

com a condição de contorno $\psi_i'(y) = 0$

Para este tipo de problema a solução é dada por $\psi_i(y) = c \cos(\lambda_i y)$, onde λ_i são as raízes positivas da expressão $\sin(\lambda_i L_y) = 0$.

Dessa forma pode-se reescrever a equação (116), usando a expansão em série e o problema auxiliar como sendo:

$$u_n \sum_{i=0}^n \frac{{}^C C_{ni}^\alpha(x, z) \psi_i(y)}{N_i^{\frac{1}{2}}} = K_{yn} \sum_{i=0}^n \frac{C_{ni}(x, z) \lambda^2 \psi_i(y)}{N_i^{\frac{1}{2}}} + K_{nz} \sum_{i=0}^n \frac{\partial^2 C_{ni}(x, z) \psi_i(y)}{\partial z^2 N_i^{\frac{1}{2}}} -$$

$$- (k_n + k_{gn}) \sum_{i=0}^n \frac{C_{ni}(x, z) \psi_i(y)}{N_i^{\frac{1}{2}}} \quad (120)$$

Aplica-se o operador $\int_0^{L_y} \frac{\psi_j(y)}{N_i^{\frac{1}{2}}} dy$ na equação (120), obtendo:

$$u_n \sum_{i=0}^n {}^C C_{ni}^\alpha(x, z) \int_0^L \frac{\psi_i(y) \psi_j(y)}{N_i^{\frac{1}{2}} N_j^{\frac{1}{2}}} dy = K_{ni} \sum_{i=0}^n C_{ni}(x, z) \lambda^2 \int_0^L \frac{\psi_i(y) \psi_j(y)}{N_i^{\frac{1}{2}} N_j^{\frac{1}{2}}} dy +$$

$$+ K_{nz} \sum_{i=0}^n \frac{\partial^2 C_{ni}(x, z)}{\partial z^2} \int_0^L \frac{\psi_i(y) \psi_j(y)}{N_i^{\frac{1}{2}} N_j^{\frac{1}{2}}} dy - (k_n + k_{gn}) \sum_{i=0}^n C_{ni}(x, z) \int_0^L \frac{\psi_i(y) \psi_j(y)}{N_i^{\frac{1}{2}} N_j^{\frac{1}{2}}} dy \quad (121)$$

A propriedade de ortogonalidade na equação (58) garante que as integrais na equação (121) se anulem para $i \neq j$ e valham 1 para $i = j$. Dessa forma,

$$u_i \sum_{i=0}^n {}^C C_i^\alpha(x, z) = K_{yi} \sum_{i=0}^n C_i(x, z) \lambda^2 + K_{zi} \sum_{i=0}^n \frac{\partial^2 C_i(x, z)}{\partial z^2} - (k_i + k_{gi}) \sum_{i=0}^n C_i(x, z) \quad (122)$$

Prosseguindo com as simplificações, dividem-se os membros por K_z e usa-se sua ortogonalidade para obter:

$$\frac{\partial^2 C_i(x, z)}{\partial z^2} - \frac{u_i}{{}^C C_i^\alpha(x, z)} - \frac{(k_i + k_{gi} + K_{yi} \lambda^2)}{K_z} C_i(x, z) = 0 \quad (123)$$

A condição de fonte pode ser reescrita como:

$$C_i(0, z) = \frac{\delta(z - H_s) \psi_i(y)}{u_i N_i^{\frac{1}{2}}} \quad \text{em } x = 0 \quad (124)$$

Usa-se a transformada de Laplace de derivadas fracionárias de ordem α dada pela fórmula de Caputo, conforme visto na seção 3.6, obtém-se:

$$\mathcal{L}\left\{\frac{\partial^2 C_n(x, z)}{\partial z^2}\right\} - \frac{u_n}{K_z} \mathcal{L}\left\{{}^c C_i^\alpha(x, z)\right\} - \frac{(k_n + k_{gn} + K_{yn}\lambda^2)}{K_z} \mathcal{L}\{C_n(x, z)\} = 0 \quad (125)$$

O próximo passo é aplicar as transformadas de Laplace, que já são conhecidas, escrevendo $\mathcal{L}\{C_n(x, z)\} = C_n(s, z)$, como segue:

$$\frac{\partial^2 \hat{C}_n(x, z)}{\partial z^2} - C_n(s, z) \left(\frac{u_n s^\alpha + k_n + k_{gn} + K_{yn}\lambda^2}{K_z} \right) - \frac{\delta(z - H_s) \psi_i(y)}{K_z N_i^{\frac{1}{2}}} = 0 \quad (126)$$

Para facilitar a notação, escreve-se:

$$A_n = \frac{u_n s^\alpha + k_n + k_{gn} + K_{yn}\lambda^2}{K_z} \quad (127)$$

$$E_n = \frac{\psi_i(y)}{K_z N_i^{\frac{1}{2}}} \quad (128)$$

Então, reescreve-se a equação (126) da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 \hat{C}_n}{\partial z^2} - A_n \hat{C}_n(s, z) = E_n \delta(z - H_s) \quad (129)$$

A solução geral C_g da equação (129) pode ser dada por

$$C_g = C_h + C_{part} \quad (130)$$

em que C_h é a parte homogênea da solução e C_{part} é a parte particular.

5.2.1.1 Solução homogênea

A equação homogênea associada à equação (129) é dada por

$$\frac{\partial^2 \hat{C}_n}{\partial Z^2} - A_n \hat{C}_n(s, z) = 0 \quad (131)$$

cujas resoluções são obtidas da seguinte maneira

$$\begin{aligned} R_n^2 - A_n &= 0 \\ R_n &= \sqrt{A_n} \end{aligned} \quad (132)$$

Daí, a solução da equação (132) é dada por

$$C_h = c_{1n} e^{R_n z} + c_{2n} e^{-R_n z} \quad (133)$$

5.2.1.2 Solução particular

A solução particular é encontrada a partir de sua relação com a solução homogênea, de tal forma que possa ser escrita sob a forma integral como:

$$C_{part} = \int_0^z G(z, \xi) h(\xi) d\xi \quad (134)$$

em que $h(\xi)$ é a função impulso dada por $h(\xi) = E_n \delta(\xi - H_s)$ e $G(z, \xi)$ é a função de Green definida por:

$$G(z, \xi) = \frac{y_1(\xi) y_2(z) - y_1(z) y_2(\xi)}{W[y_1(\xi) y_2(\xi)]} \quad (135)$$

sendo y_1 e y_2 soluções linearmente independentes da equação homogênea associada e $W[y_1(\xi) y_2(\xi)]$ o wronskiano dessas duas soluções. Consideram-se as soluções $y_1(\xi) = e^{R_n \xi}$ e $y_2(\xi) = e^{-R_n \xi}$.

Tem-se:

$$W[y_1(\xi) y_2(\xi)] = -2R_n \quad (136)$$

Daí, a função de Green procurada nesse problema é:

$$G(z, \xi) = \frac{e^{R_n \xi} e^{-R_n z} - e^{-R_n \xi} e^{R_n z}}{-2R_n} \quad (137)$$

Dessa forma:

$$C_{part} = \int_0^z \frac{e^{R_n \xi} e^{-R_n z} - e^{-R_n \xi} e^{R_n z}}{-2R_n} [E_n \delta(\xi - H_s)] d\xi \quad (138)$$

Do que se obtém:

$$C_{part} = \frac{Q}{2K_{Zn} \sqrt{A_n}} \left[e^{-\sqrt{A_n}(z-H_s)} - e^{\sqrt{A_n}(z-H_s)} \right] \quad (139)$$

A solução da equação (130) é, portanto, dada por:

$$\hat{C}(s, z)_g = c_{1n} e^{\sqrt{A_n} z} + c_{2n} e^{-\sqrt{A_n} z} + \frac{Q}{2K_{Zn} \sqrt{A_n}} \left[e^{-\sqrt{A_n}(z-H_s)} - e^{\sqrt{A_n}(z-H_s)} \right] \quad (140)$$

De forma similar, usa-se GITT na equação (118) e obtém-se a solução:

$$\hat{B}(s, z)_p = d_{1n} e^{\sqrt{D_n} z} + d_{2n} e^{-\sqrt{D_n} z} + \frac{kQ}{2K_{Zn} \sqrt{D_n} (k_{pn} - k_n - k_{gn})} \left[e^{-\sqrt{D_n}(z-H_s)} - e^{\sqrt{D_n}(z-H_s)} \right] \quad (141)$$

sendo

$$D_n = \frac{u_n s^\alpha + k_p + k_{yn} \lambda^2}{K_{Zn}} \quad (142)$$

A solução geral é obtida quando se determinam as variáveis c_{1n} e c_{2n} (de maneira análoga para d_{1n} e d_{2n}) aplicando as (2N-2) condições de interface, de forma similar a realizada na solução bidimensional.

Para obter o valor de $C_n(x, z)$ (e $B_n(x, z)$), é necessário aplicar a transformada inversa de Laplace e escrever o C_n como uma série de potências como na equação (118) obtendo assim:

$$\hat{C}_{ni}(s, z)_g = \sum_{i=0}^n \frac{C_n(x, z) \psi_i(y)}{\frac{1}{N^2}} \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{sx} \left[c_{1n} e^{\sqrt{A_n} z} + c_{2n} e^{-\sqrt{A_n} z} + \frac{Q}{2K_{Zn} \sqrt{A_n}} \left[e^{-\sqrt{A_n}(z-H_s)} - e^{\sqrt{A_n}(z-H_s)} \right] \right] ds \quad (143)$$

De forma análoga, tem-se:

$$\hat{B}_{ni}(s, z)_g = \sum_{i=0}^n \frac{B_n(x, z) \psi_i(y)}{N_i^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{sx} \left[b_{1n} e^{\sqrt{D_n} z} + b_{2n} e^{-\sqrt{D_n} z} + \frac{kQ}{2K_z \sqrt{D_n (k_{pn} - k_n - k_{gn})}} \left[e^{-\sqrt{D_n} (z-H_s)} - e^{\sqrt{D_n} (z-H_s)} \right] \right] ds \quad (144)$$

5.2.2 Inversão da transformada de Laplace

Por razão da integral de linha presente na solução dada pela equação (143) (144), aplica-se o algoritmo de Fixed Talbot (FT) (TALBOT, 1979) a fim de resolver numericamente a inversa da transformada de Laplace. Daí, obtém-se:

$$C_n(x, y, z) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\psi_i(y)}{\sqrt{N_i}} \left\{ \frac{r}{M} \left[\frac{1}{2} c_n(r, z) e^{rx} + \sum_{j=1}^{M-1} \operatorname{Re} \left[e^{xs(\theta_j)} \hat{C}_n(s(\theta_j), z) (1 + i\tau(\theta_k)) \right] \right] \right\} \quad (145)$$

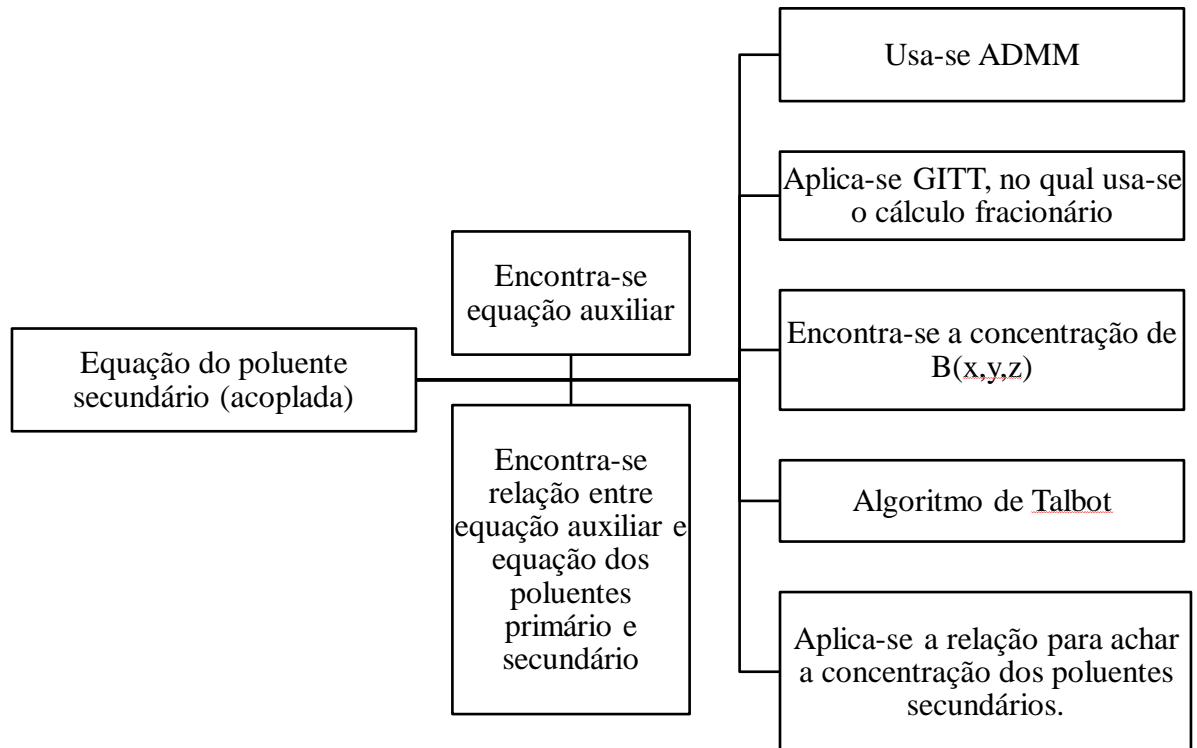
sendo r um parâmetro baseado em experimentos numéricos e M^* o número de termos no somatório no algoritmo de FT. De forma análoga, aplica-se para a concentração B.

A concentração do poluente secundário $C_p(x, y, z)$ é obtida a partir das concentrações de $C(x, y, z)$ e $B(x, y, z)$, por meio da relação:

$$C_p(x, y, z) = B(x, y, z) + \frac{kC(x, y, z)}{k_p - k - k_g} \quad (146)$$

Assim, a concentração do poluente secundário pode ser encontrada de maneira mais simples, pois se torna o resultado de uma relação que envolve equações com resolução mais fáceis.

Figura 12: Fluxograma resumindo as etapas usadas para encontrar a solução do poluente secundário



FONTE: Elaborada pela própria autora.

Na figura 12, tem-se um fluxograma contendo as etapas realizadas para a obtenção da solução da equação do poluente secundário.

6 PARAMETRIZAÇÕES E RESULTADOS

Na modelagem por difusão atmosférica, a parametrização turbulenta representa um aspecto fundamental da dispersão de poluentes. A confiabilidade de cada modelo depende fortemente de como os parâmetros turbulentos são calculados e também da compreensão atual de CLP (MANGIA et al., 2002). Nesse sentido, a difusividade de vórtices verticais, juntamente com o perfil vertical do vento utilizado são brevemente apresentados nesta seção.

6.1 COEFICIENTE DE DIFUSÃO TURBULENTA

Nas simulações utilizou-se o coeficiente de difusão vertical deduzido por Degrazia et al. (1997) em termos dos parâmetros de escalonamento convectivo:

$$K_z(z) = 0,22w_*h\left(\frac{z}{h}\right)^{\frac{1}{3}}\left(1-\frac{z}{h}\right)^{\frac{1}{3}}\left[1-\exp\left(-\frac{4z}{h}\right)-0,0003\exp\left(\frac{8z}{h}\right)\right] \quad (147)$$

em que w_* é a velocidade convectiva.

6.2 COEFICIENTE DE DIFUSÃO LATERAL

Para se obter a concentração tridimensional dos poluentes primário e secundário, o coeficiente de difusão lateral foi modelado a partir da expressão proposta por Tangermann (1978), da seguinte forma:

$$K_y(z) = K_z(z)^{max} \quad (148)$$

em que K_z é o coeficiente de dispersão vertical.

6.3 PERFIL DO VENTO

Por simplicidade, como o modelo permite o uso de qualquer perfil vertical de vento, o perfil vertical da velocidade longitudinal do vento pode ser descrito por uma lei de potência expressa pela seguinte equação (PANOFSKY; DUTTON, 1984):

$$u(z) = u_r \left(\frac{z}{z_r} \right)^{\alpha_p} \quad (149)$$

em que u_r é a velocidade média do vento referente à altura z_r (geralmente 10 m), e α_p é um expoente que está relacionado com a intensidade da turbulência (Irwin, 1979).

A fim de verificar a consistência física do modelo e a conexão da teoria com o mundo real, seu desempenho foi avaliado com base em dados da literatura (ALAM; SEINFELD, 1981). As soluções foram implementadas para os valores dados no Quadro 1.

Quadro 1 – Dados para a validação do modelo

Parâmetro	Símbolo	Valor
Coeficiente de conversão do poluente primário (h^{-1})	k	0.01 ; 0.05 h^{-1}
Coeficiente de remoção do poluente primário (gás)	k_g	0 ; 10^{-5} s^{-1}
Coeficiente de remoção do poluente secundário (partícula)	k_p	0 ; 10^{-4} s^{-1}
Velocidade de deposição (gás)	v_d	1 cm s^{-1}
Velocidade de deposição (partícula)	v_{dp}	$10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$
Altura da CLP	H	1000 m
Velocidade convectiva	w^*	1 m.s^{-1}
Altura da fonte	H_s	200 m
Taxa de emissão	Q	1 g/s
Expoente relativo a intensidade da turbulência	α_p	0.2
Velocidade média do vento referente a altura	u_r	2.5 m.s^{-1}

Fonte: ALAM; SEINFELD, 1981.

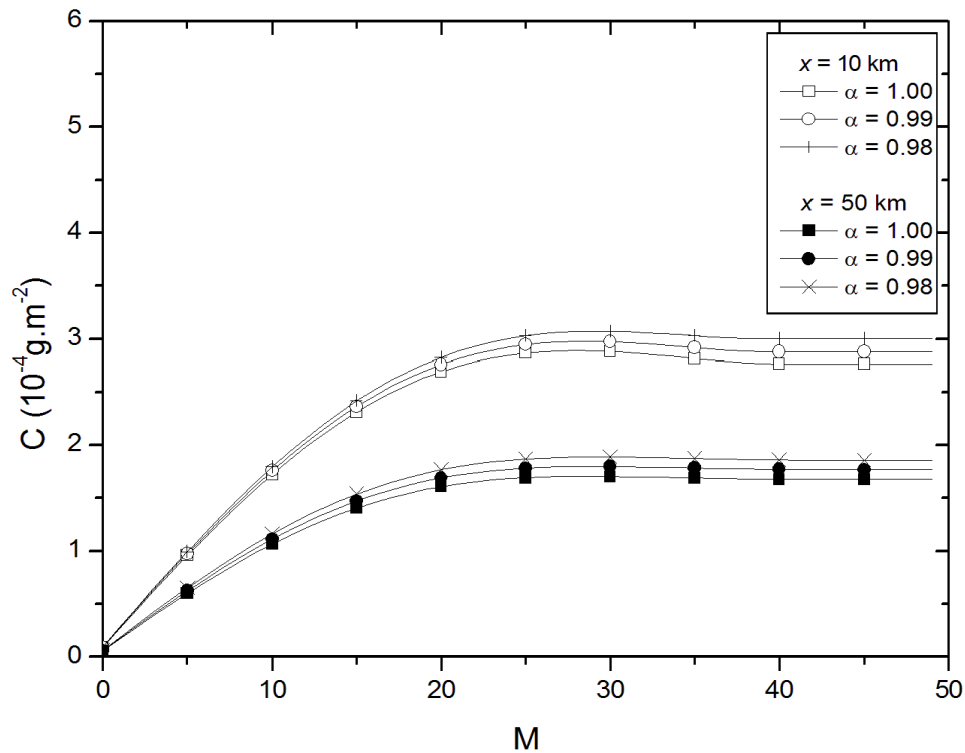
6.5 RESULTADOS BIDIMENSIONAIS

Nesta seção, apresentam-se os resultados para a solução bidimensional da equação de advecção-difusão para a transformação gás-partícula conforme artigo dos autores Moreira e Dos Santos (2019).

A Figura 13 mostra a convergência da solução com as concentrações ao nível do solo usando o método de inversão FT para distâncias de 10 e 50 km, considerando diferentes valores para o parâmetro fracionário ($\alpha = 1,00$; 0,99 e 0,98). Ocorre uma rápida convergência

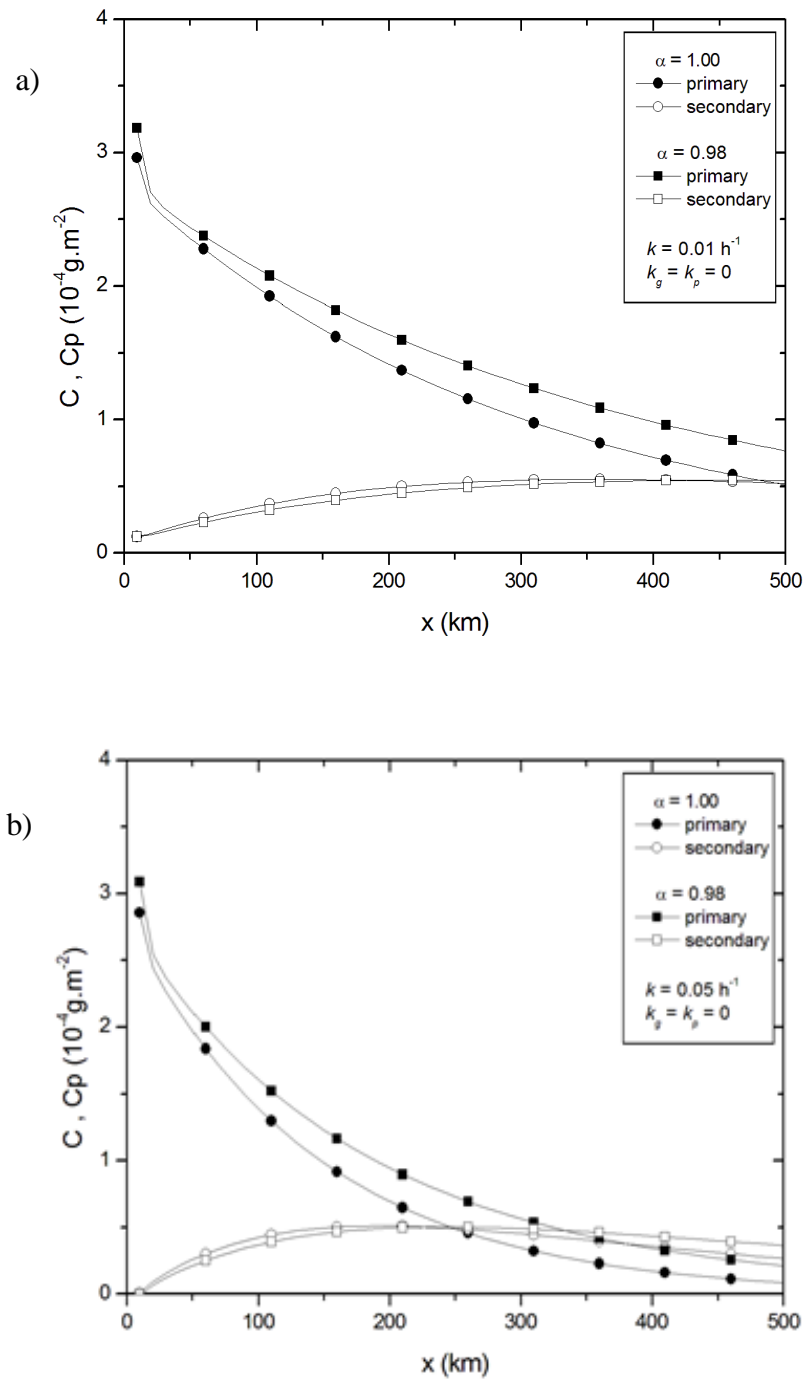
conforme há um aumento do número de termos do somatório (M) considerando diferentes ordens da derivada.

Figura 13 – Convergência da solução para a equação do poluente primário com $k = 0.05 \text{ h}^{-1}$, considerando a deposições seca e úmida

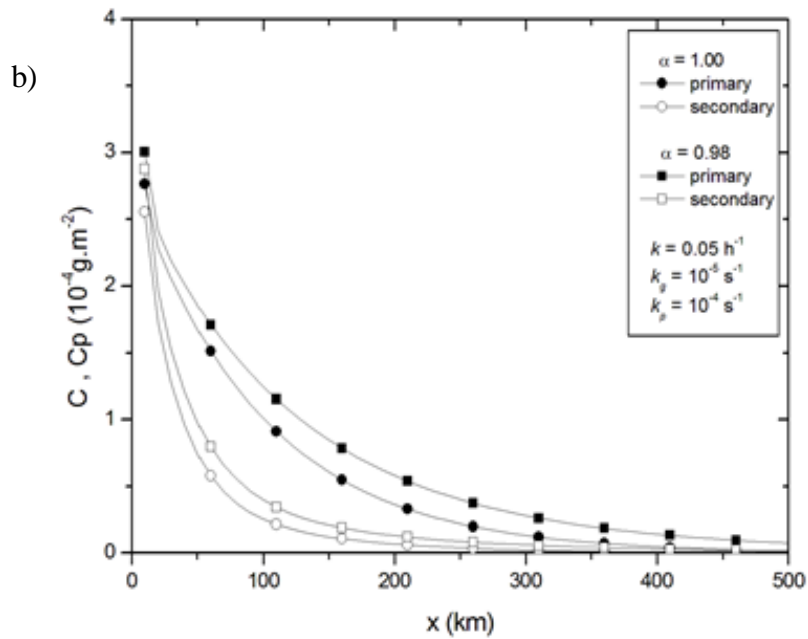


As Figuras 14 e 15 mostram as concentrações no nível do solo de C e C_p em função da distância da fonte, para as taxas de conversão $k = 0,01$ e $0,05 \text{ h}^{-1}$ e para diferentes valores do parâmetro fracionário, com e sem remoção úmida.

Figura 14 – Gráfico da concentração dos poluentes primário e secundário em função da distância da fonte, para altura da fonte de 200m para $\alpha=1$ e 0.98 e $k=0,01\text{h}^{-1}$ e $0,05\text{h}^{-1}$, sem deposições seca e úmida

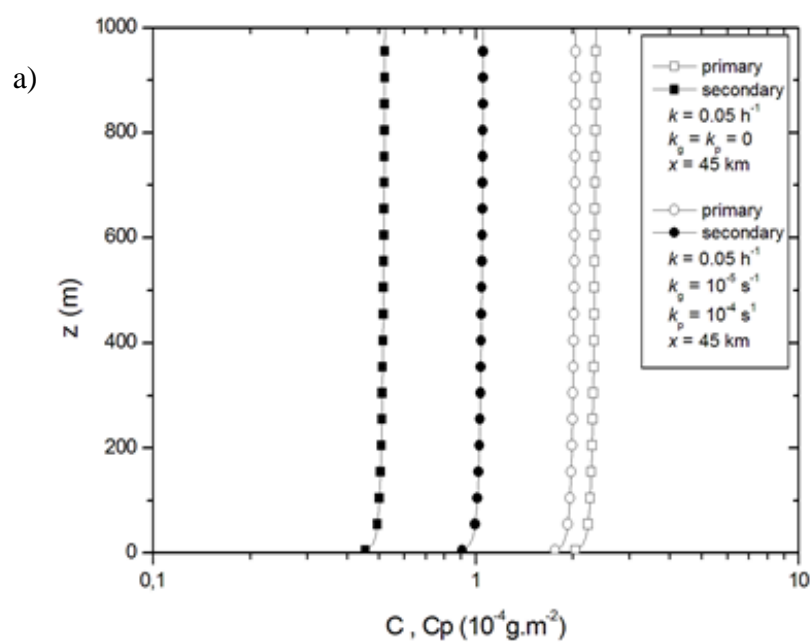


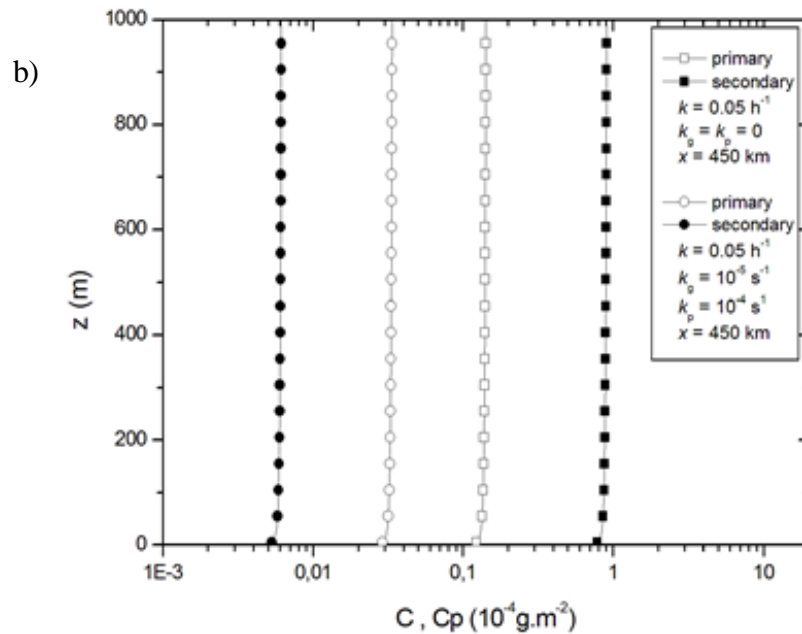
Comparando as Figuras 14a e 14b, verifica-se que o nível de sulfato aumenta num primeiro momento, devido à conversão do poluente primário e, quanto maior a taxa de conversão mais lentamente a concentração do sulfato diminui. De acordo com a ordem da derivada, observa-se que a quando $\alpha = 0,98$ a concentração do poluente secundário diminui mais lentamente. Já em relação ao poluente primário, tem-se que sua concentração diminui



As Figuras 16 e 17 mostram os perfis de concentração vertical para ambos os poluentes nas distâncias de 45 e 450 km, considerando a taxa de conversão $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$, com a derivada de ordem inteira e com e sem as remoções seca e úmida.

Figura 16 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para distâncias de 45km e 450 km, com e sem deposições seca e úmida, para $\alpha = 1,00$ e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$





Na Figura 16a verifica-se que o perfil de concentração do poluente primário é superior ao do secundário, quando são consideradas as remoções seca e úmida. Esse mesmo padrão é visto para a distância de 450 km na Figura 16b, no qual o perfil de concentração do poluente secundário é menor que o primário, quando se considera as remoções seca e úmida juntas. Isso ocorre pelo fato da remoção úmida ter um efeito maior em longas distâncias.

Na Figura 17a, para uma distância de 45 km, observa-se uma maior diminuição do poluente secundário com o aumento da ordem da derivada, considerando as remoções seca e úmida. Na Figura 17b, que considera a distância de 450 km, o mesmo efeito é observado, mas com uma aproximação mais homogênea dos perfis de concentrações primária e secundária conforme ocorre a variação da ordem da derivada.

As Figuras 18, 19 e 20 mostram os perfis de concentração vertical para distâncias da fonte de 1, 10 e 20 km, considerando-se a remoção úmida e seca dos poluentes primários e secundários.

Figura 17 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distâncias de 45km e 450 km, com deposições seca e úmida, para $\alpha = 1,00; 0,99; 0,98; 0,97$ e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$

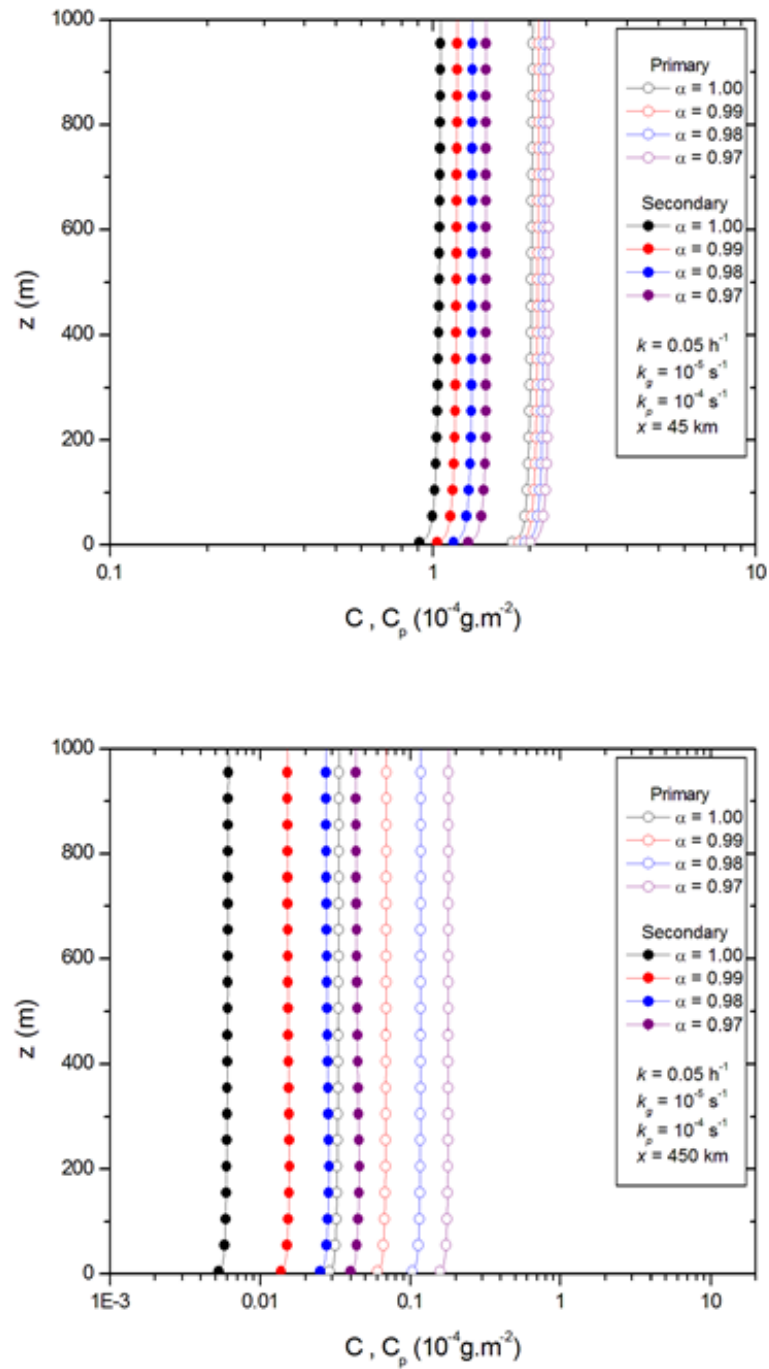


Figura 18 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 1km com deposições seca e úmida para $\alpha = 1,00$ e $0,98$ e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$.

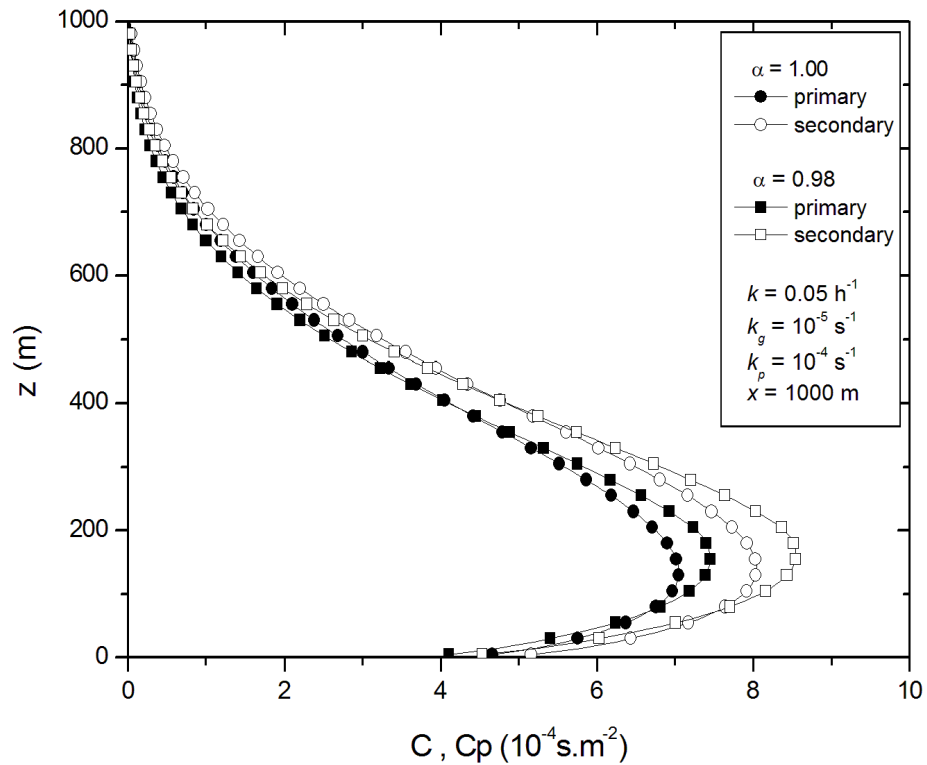


Figura 19 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 10km com deposições seca e úmida para $\alpha = 1,00$ e $0,98$ e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$.

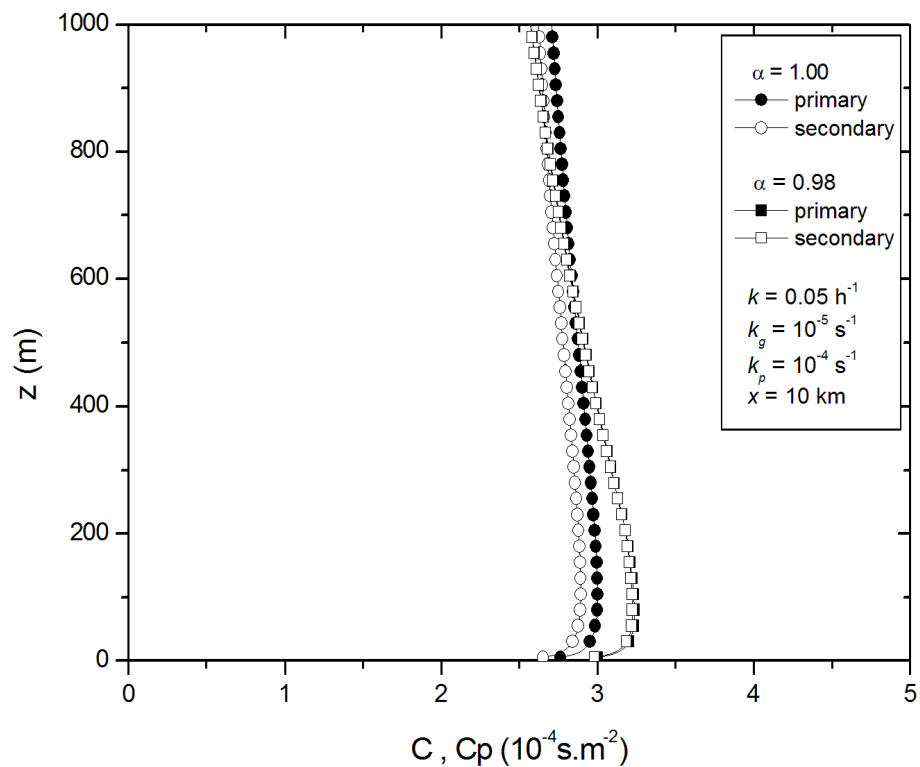
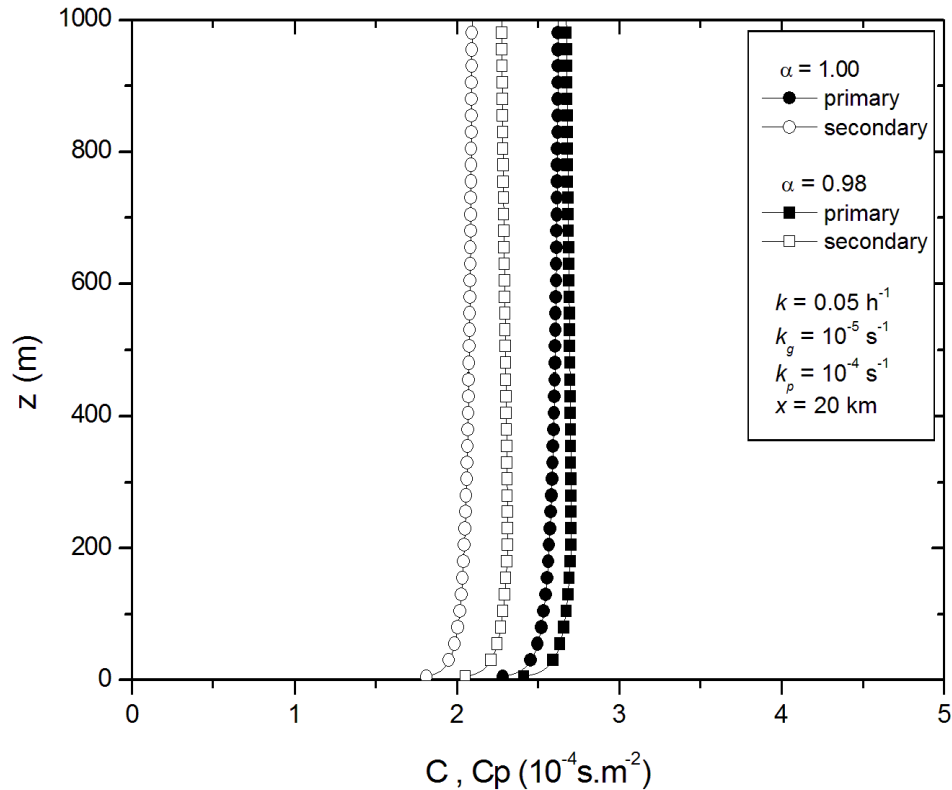


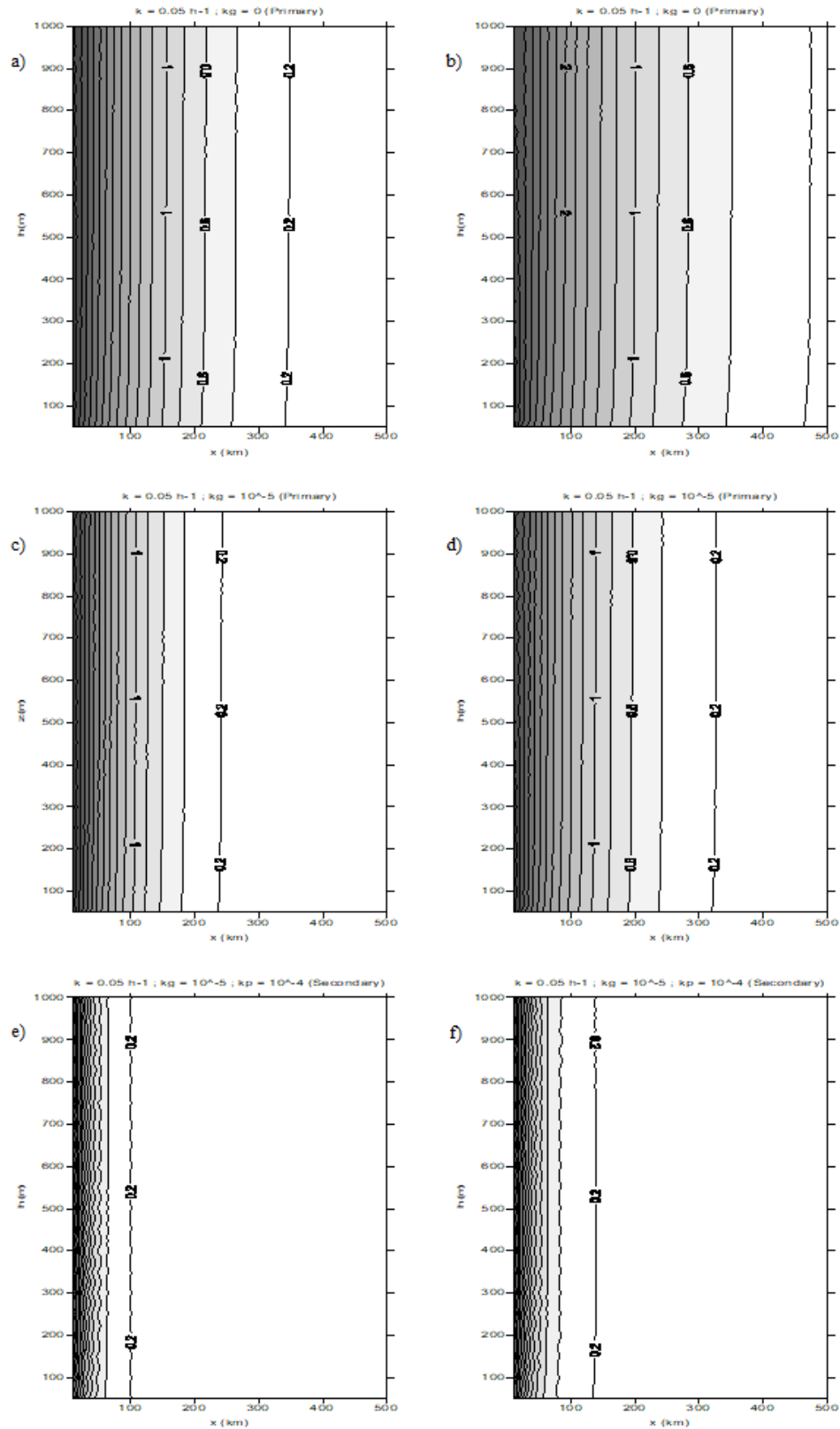
Figura 20 – – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 20km com deposições seca e úmida para $\alpha = 1,00$ e $0,98$ e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$.



Para a distância de 1 km observa-se que a concentração do poluente secundário é maior na altura da fonte e é influenciada pela ordem da derivada. À medida que a distância aumenta, de acordo com as Figuras 19 e 20, o poluente secundário diminui mais acentuadamente devido à maior taxa de remoção. Nas três figuras vê-se que o parâmetro fracionário, assim como nos outros casos, possui uma grande influência. A diminuição do grau da derivada implica numa concentração do sulfato diminuindo mais lentamente.

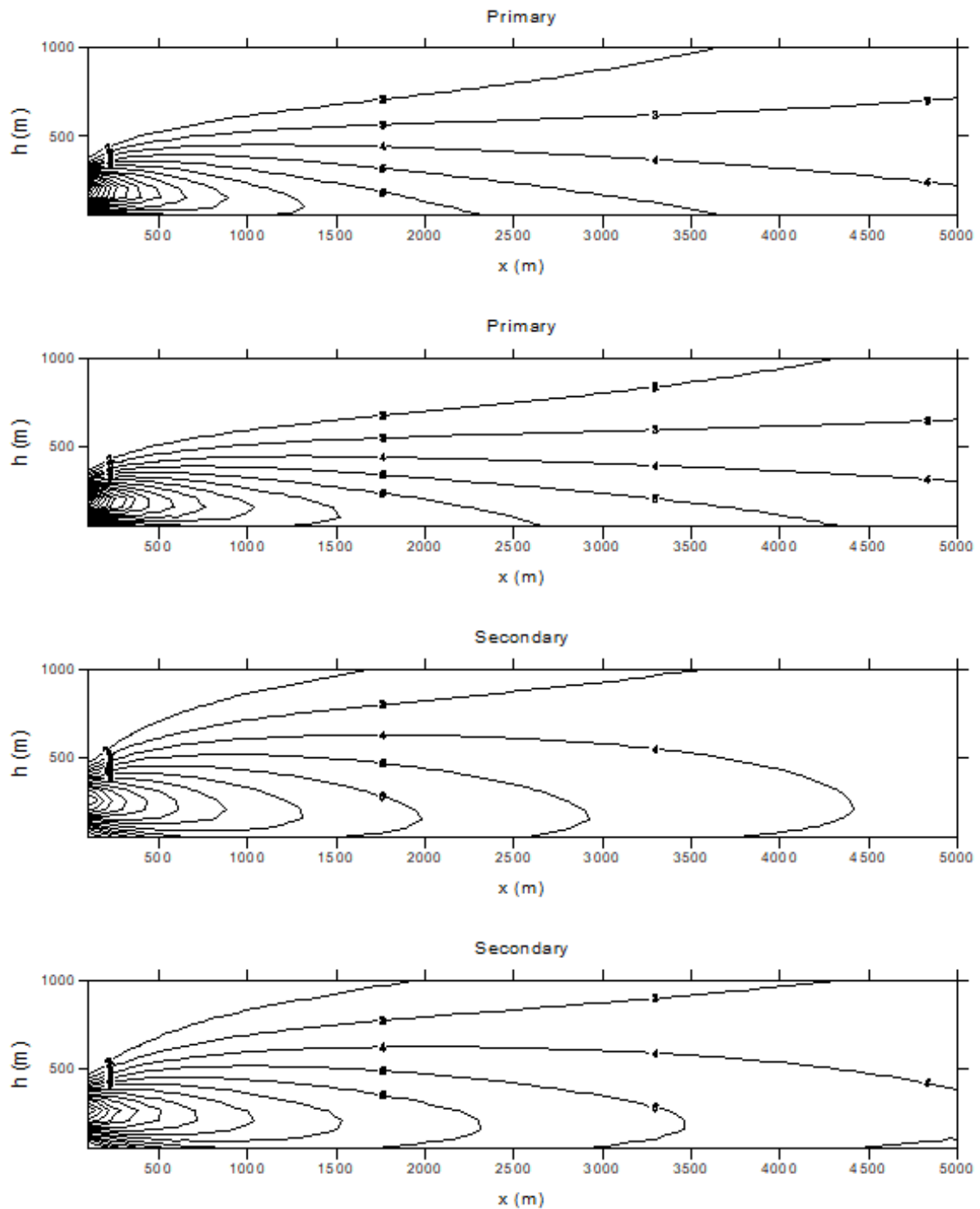
A Figura 21 mostra as isolinhas da concentração (plano xz) a distâncias maiores para ambos os poluentes, considerando a taxa de conversão $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$, $k_g = 0$ e 10^{-5} s^{-1} , e $k_p = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, com a derivada de ordem inteira e fracionária e com e sem as remoções seca e úmida.

Figura 21 – Isolinhas das concentrações dos poluentes primário e secundário ($k = 0.05 \text{ h}^{-1}$) com parâmetro de derivada inteiro e fracionário (deposição seca e úmida): a) $k_g = 0$ e $\alpha = 1.00$; b) $k_g = 0$ e $\alpha = 0.98$; c) $k_g = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $\alpha = 1.00$; d) $k_g = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $\alpha = 0.98$; e) $k_g = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_p = 10^{-4}$ e $\alpha = 1.00$; e f) $k_g = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_p = 10^{-4}$ e $\alpha = 0.98$



A Figura 22 mostra as isolinhas da concentração (plano xz) a distâncias mais curtas para ambos os poluentes considerando a taxa de conversão $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$, $k_g = 0$ e 10^{-5} s^{-1} , e $k_p = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, com derivadas de ordem inteira e apenas remoção úmida.

Figura 22 – Isolinhas das concentrações dos poluentes primário e secundário com parâmetro de derivada inteiro e fracionária considerando $k = 0.05 \text{ h}^{-1}$, $k_g = 10^{-5}$ e $k_p = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: a) e c) $\alpha = 1.00$

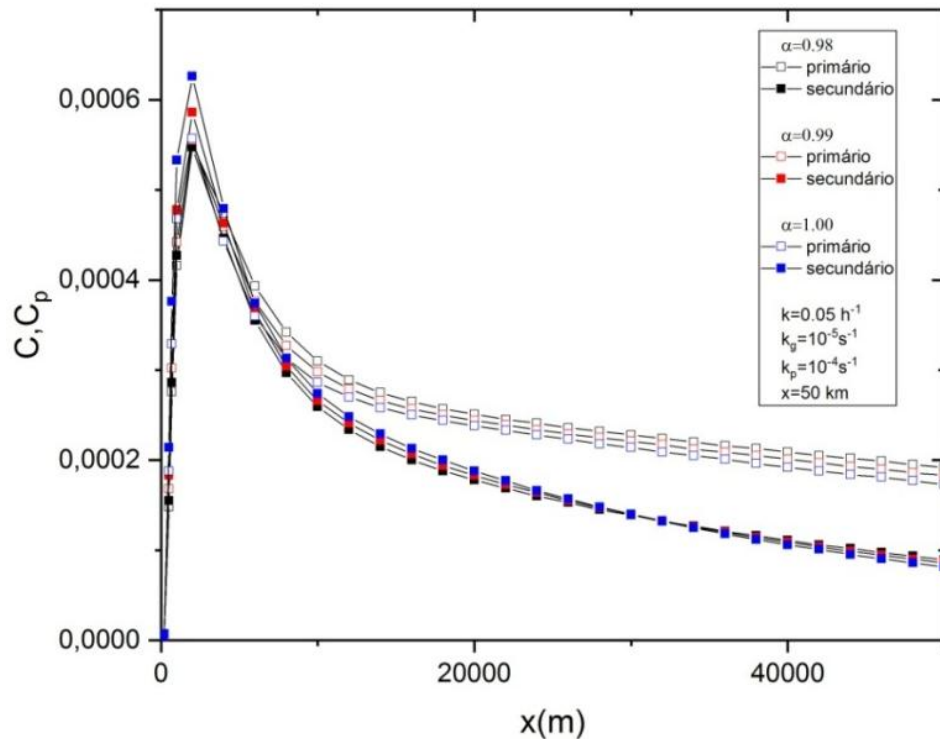


6.6 RESULTADOS TRIDIMENSIONAIS

Os resultados para a solução tridimensional da equação de advecção-difusão fracionária na formação de poluentes secundários são apresentados nesta seção.

As Figuras 23, 24 e 25 mostram as concentrações no nível do solo de C e Cp em função da distância da fonte, para as taxas de conversão $k = 0,01$ e $0,05 \text{ h}^{-1}$, com e sem remoção por via úmida, para diferentes valores da derivada.

Figura 23 – Gráfico da concentração dos poluentes primário e secundário em função da distância da fonte, para altura da fonte de 200m para $\alpha=1, 0,99$ e $0,98$ e $x=50\text{km}$.



Na Figura 23, têm-se as concentrações dos poluentes primário e secundário em relação à distância da fonte de 50 km, fazendo uma variação no valor de α , usou-se a taxa de conversão igual a $0,05 \text{ h}^{-1}$ e deposição úmida. É possível notar que há um crescimento na concentração dos poluentes nos primeiros metros, mas que após isso ocorre um decaimento rápido. As concentrações dos poluentes decaem mais rapidamente quando o valor de α é igual a 1. Portanto coeficiente de derivação possui uma influência significativa quando se olha as concentrações em relação à distância da fonte.

Figura 24 – Gráfico da concentração dos poluentes primário e secundário em função da distância da fonte, para altura da fonte de 200m para $\alpha=1$ e 0.98 e $k = 0,01 \text{ h}^{-1}$.

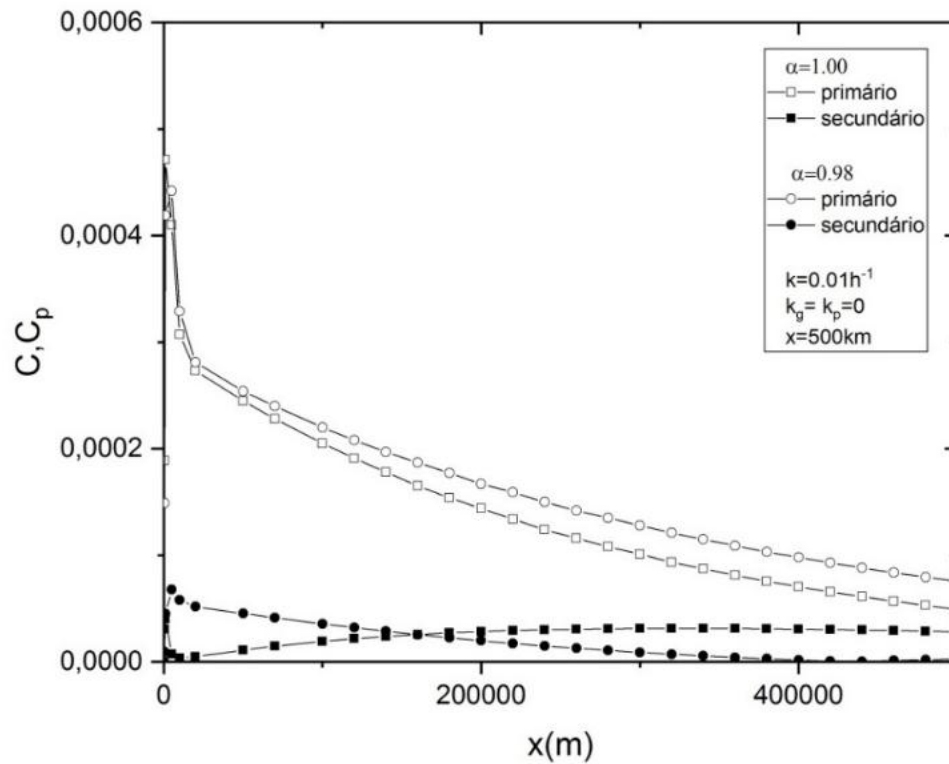
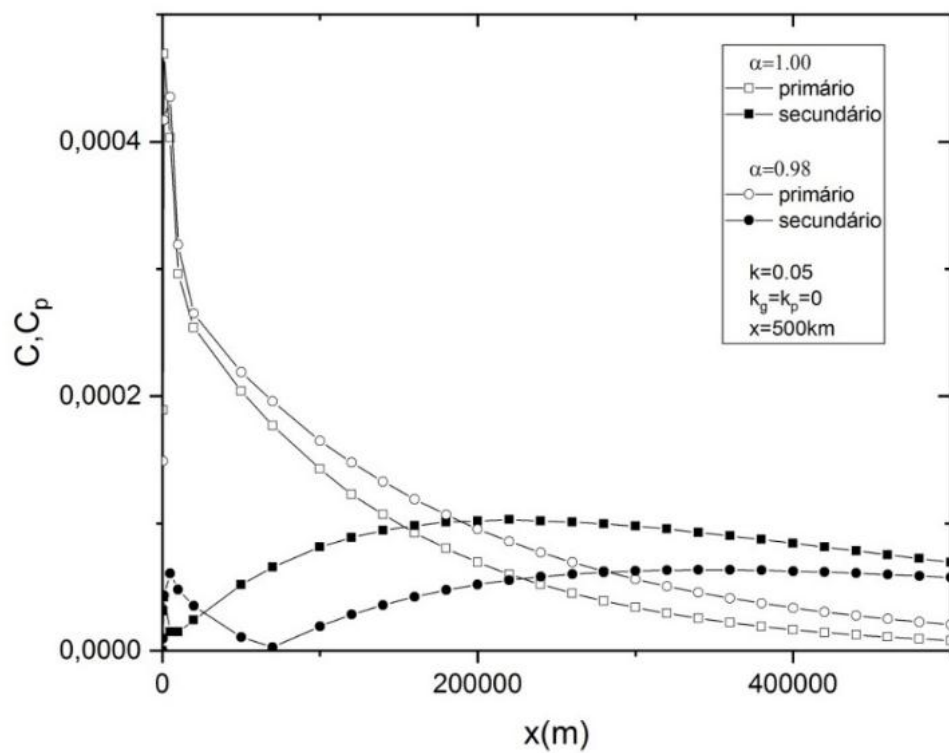


Figura 25 – Gráfico da concentração dos poluentes primário e secundário em função da distância da fonte, para altura da fonte de 200m para $\alpha=1$ e 0.98 e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$.



Comparando as Figuras 24 e 25, verifica-se que o nível de sulfato inicialmente aumenta devido à conversão do poluente primário, e diminui mais lentamente quando há um aumento na taxa de conversão mostrada, na Figura 25. No entanto, com derivada de ordem $\alpha=0,98$ vê-se uma diminuição mais lenta na concentração do poluente secundário. O poluente primário diminui mais rapidamente com o aumento da taxa de conversão, sendo essa queda mais acentuada quando se considera $\alpha = 1$.

Figura 26 – Gráfico da concentração dos poluentes primário e secundário em função da distância da fonte, para altura da fonte de 200 m para $\alpha=1$ e 0.98 e $k = 0,01 \text{ h}^{-1}$, considerando deposições seca e úmida.

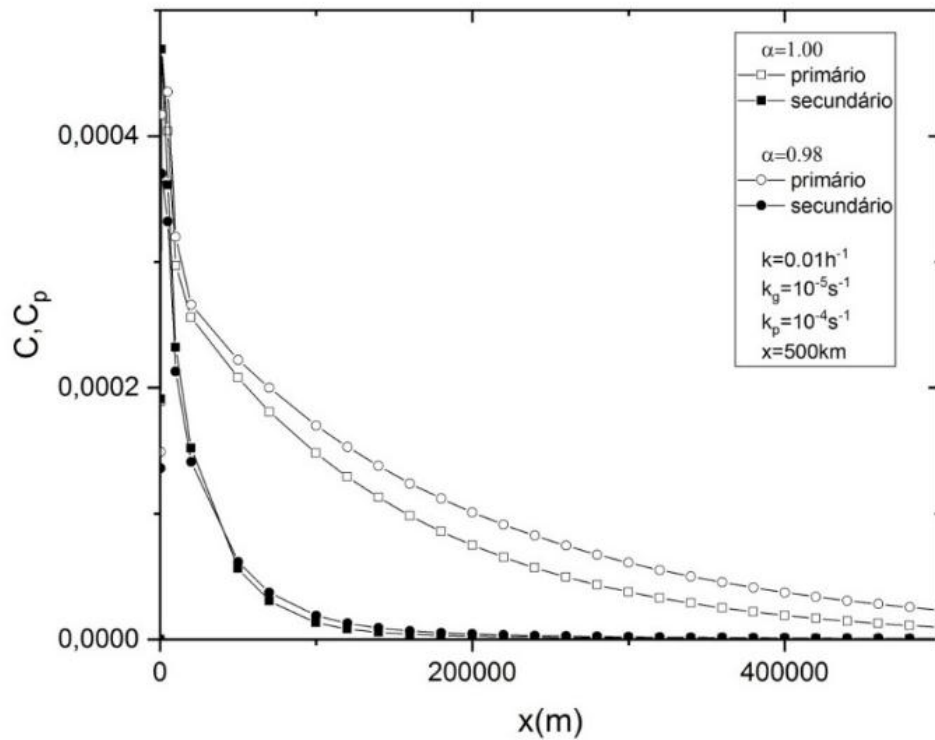
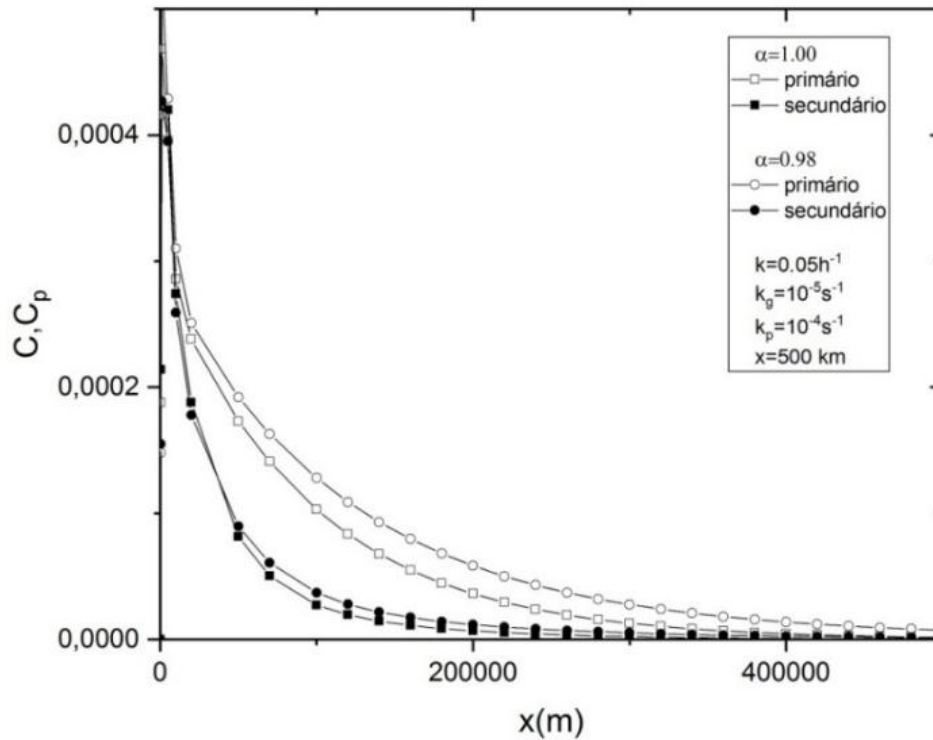


Figura 27 – Gráfico da concentração dos poluentes primário e secundário em função da distância da fonte, para altura da fonte de 200m para $\alpha=1$ e 0.98 e $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$, considerando deposições seca e úmida.



Nas Figuras 26 e 27, onde o efeito da deposição úmida também é considerado, há um rápido decréscimo do poluente secundário para diferentes taxas de conversão ($k = 0,01$ e $0,05 \text{ h}^{-1}$). Essa diminuição é mais acentuada para $k = 0,01 \text{ h}^{-1}$ com o parâmetro $\alpha = 1$. No entanto, a diminuição do poluente primário ocorre mais rapidamente para $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$ e com a derivada de ordem inteira. A diminuição do poluente secundário está de acordo com o fato de que a taxa de remoção úmida do poluente secundário é maior que a do poluente primário.

As Figuras, 28 a 31 mostram os perfis de concentrações verticais para ambos os poluentes a distâncias de 45 e 450 km, considerando a taxa de conversão $k = 0,05 \text{ h}^{-1}$ com derivada de ordem inteira e com e sem as remoções úmida e seca.

Figura 28 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 45 km com e sem deposições seca e úmida e para $\alpha=1,00$.

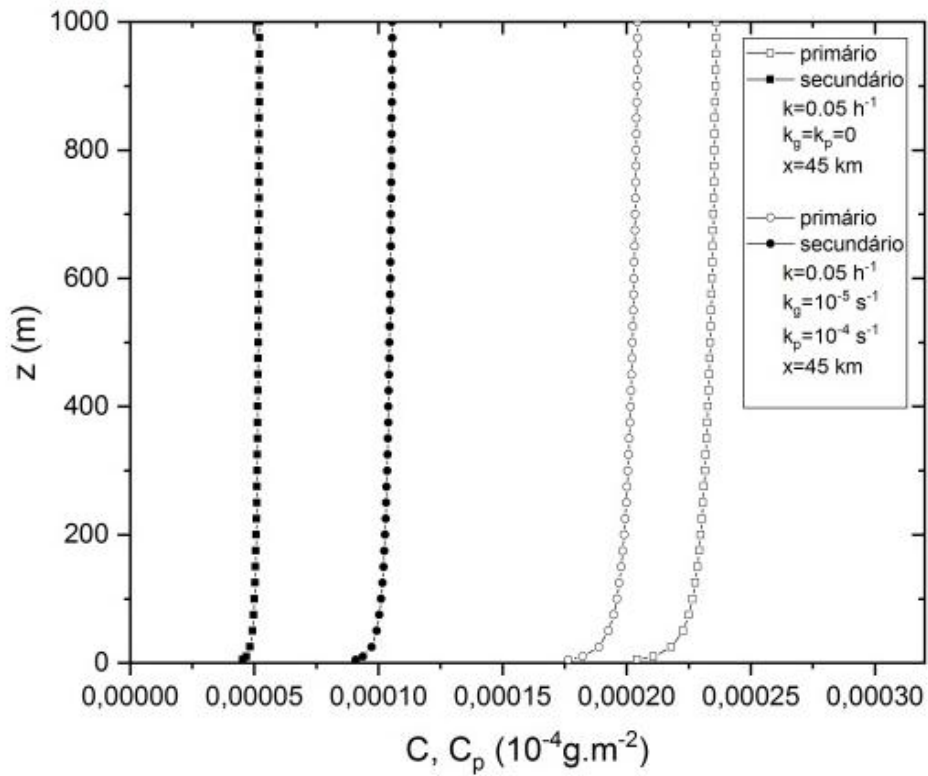
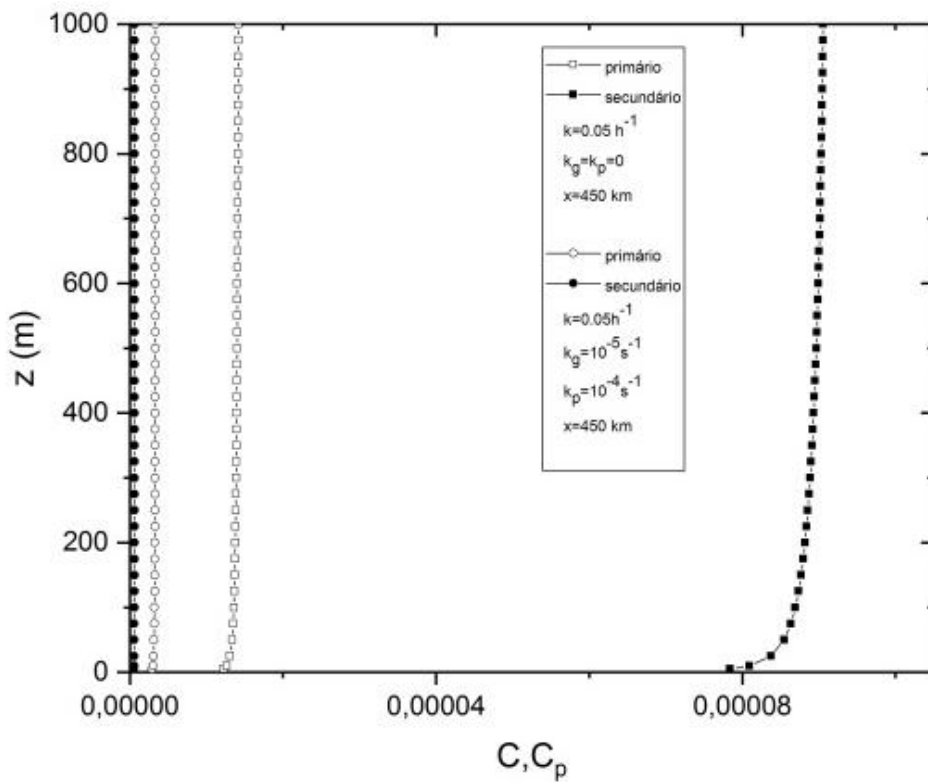


Figura 29 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 450 km com e sem deposições seca e úmida e para $\alpha=1,00$.



Observa-se que, para a distância de 45 km na Figura 28, o perfil de concentração do poluente primário é maior que o do secundário, considerando-se a remoção seca e úmida. No entanto, para a distância de 450 km da Figura 29, o perfil de concentração secundário é menor que o primário quando a remoção seca e úmida é considerada em conjunto. Isso se deve, como j

Na Figura 30, para uma distância de 45 km e considerando a remoção seca e úmida, observa-se maior decréscimo do poluente secundário com o aumento da derivada. Observa-se que na Figura 31, que considera a distância de 450 km, tem-se o mesmo efeito, mas com uma maior aproximação do perfil de concentração primária e secundária com a variação do parâmetro fracionário. á foi dito, ao maior efeito de remoção úmida no secundário em longas distâncias.

Figura 30 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 45 km e para várias ordens da derivada ($\alpha = 1,00, 0,99$ e $0,98$), considerando as deposições seca e úmida.

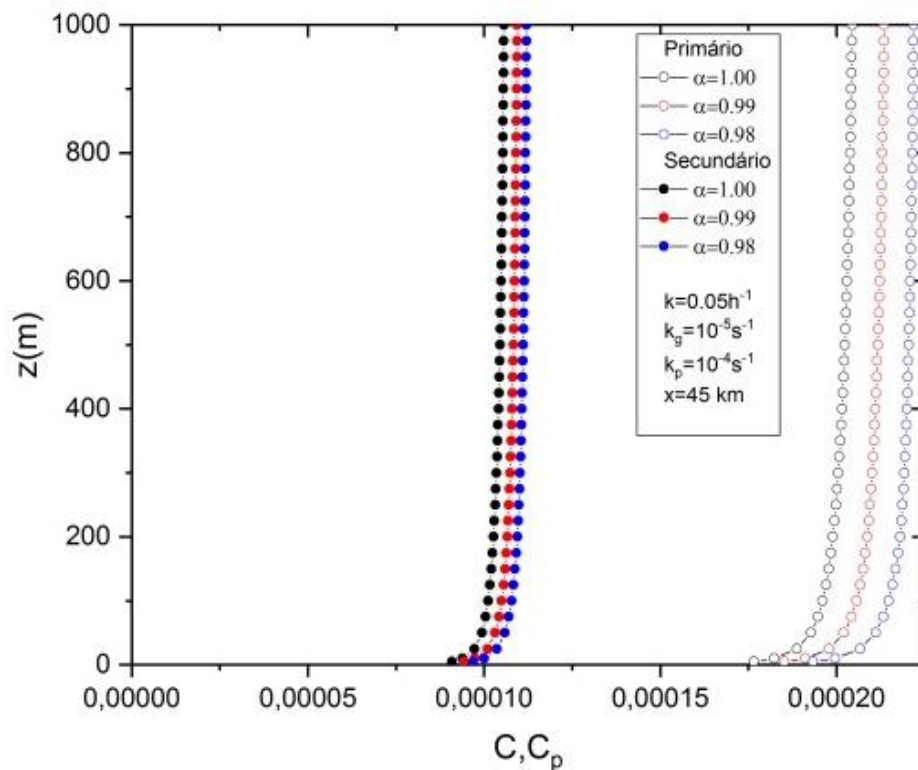
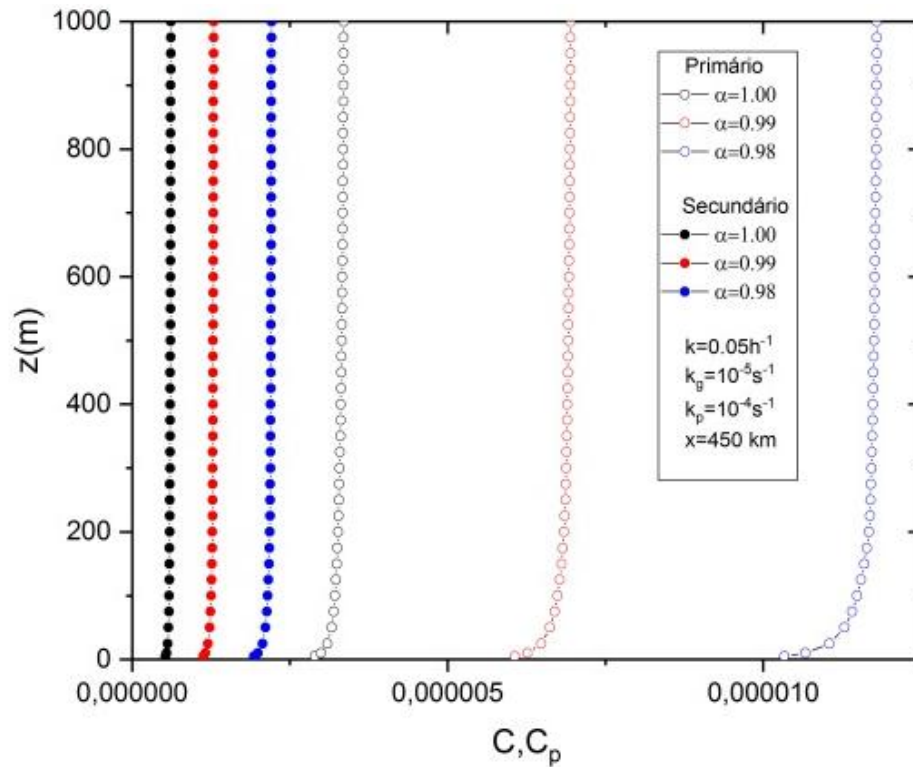


Figura 31 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância 450 km e para várias ordens da derivada ($\alpha = 1,00, 0,99$ e $0,98$), considerando as deposições seca e úmida.



Para analisar distâncias menores, as Figuras 32 a 34 mostram o perfil de concentração vertical para as distâncias da fonte de 1, 10 e 20 km, respectivamente, considerando as remoções úmida e seca, para os poluentes primário e secundário.

Observa-se que, para a distância de 1 km, a concentração do poluente secundário é maior na altura da fonte, sendo influenciada pela ordem da derivada. À medida que a distância aumenta, de acordo com as Figuras 33 e 34, apesar da tendência de homogeneização do perfil de concentração vertical, o poluente secundário diminui mais acentuadamente devido à maior taxa de remoção, mas com uma derivada de ordem inteira.

Figura 32 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 1km e para várias ordens da derivada ($\alpha = 1,00$ e $0,98$), considerando as remoções seca e úmida.

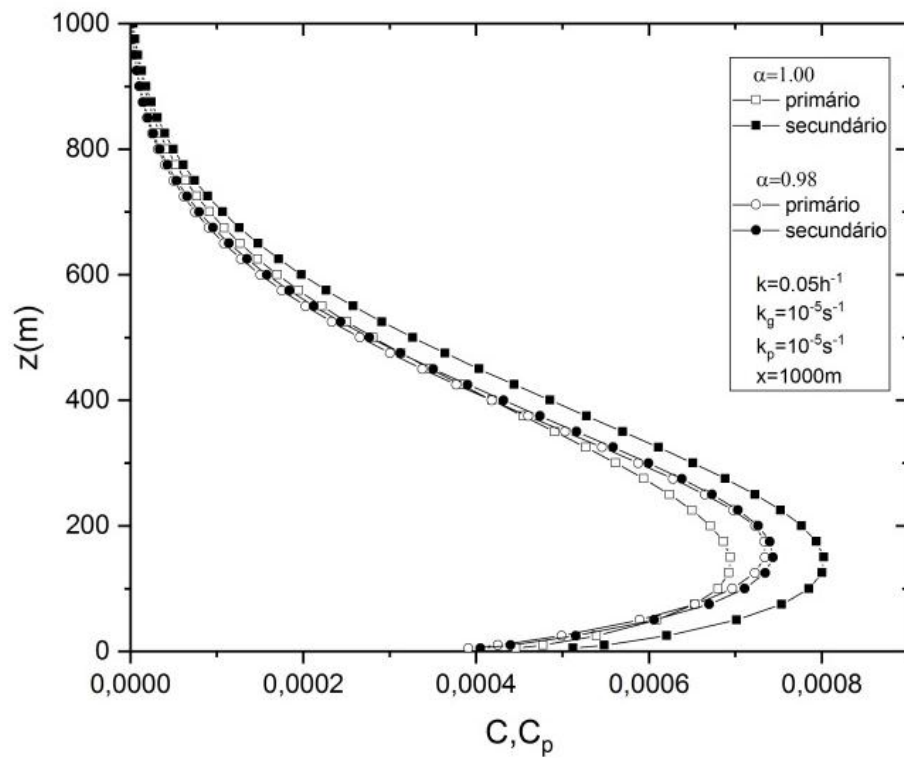


Figura 33 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 10km e para várias ordens da derivada ($\alpha= 1,00$ e $0,98$), considerando as remoções seca e úmida.

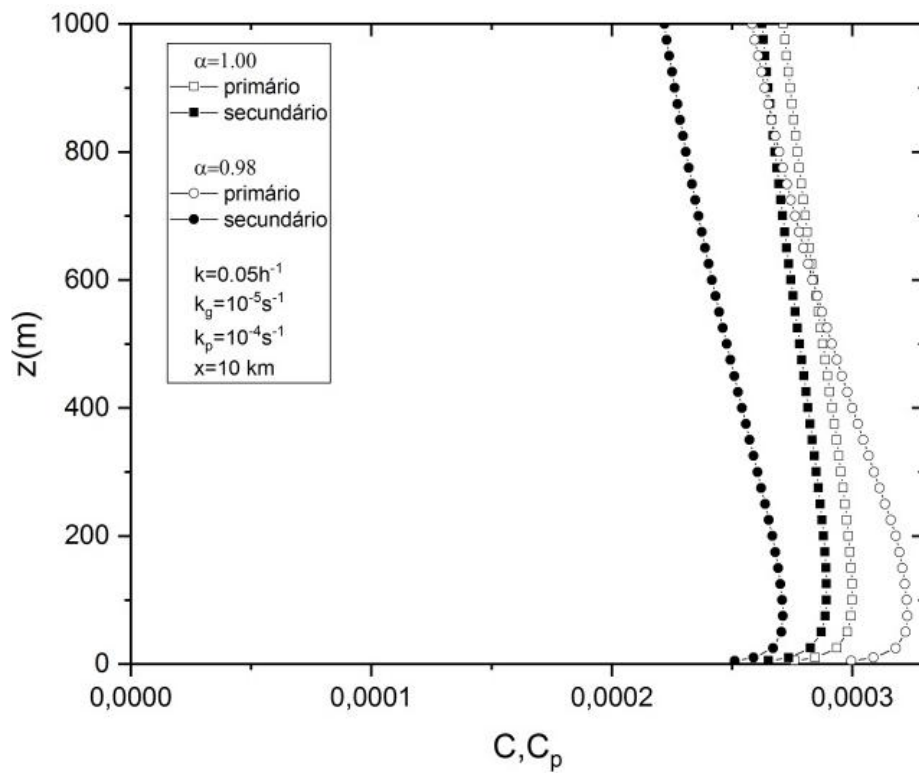
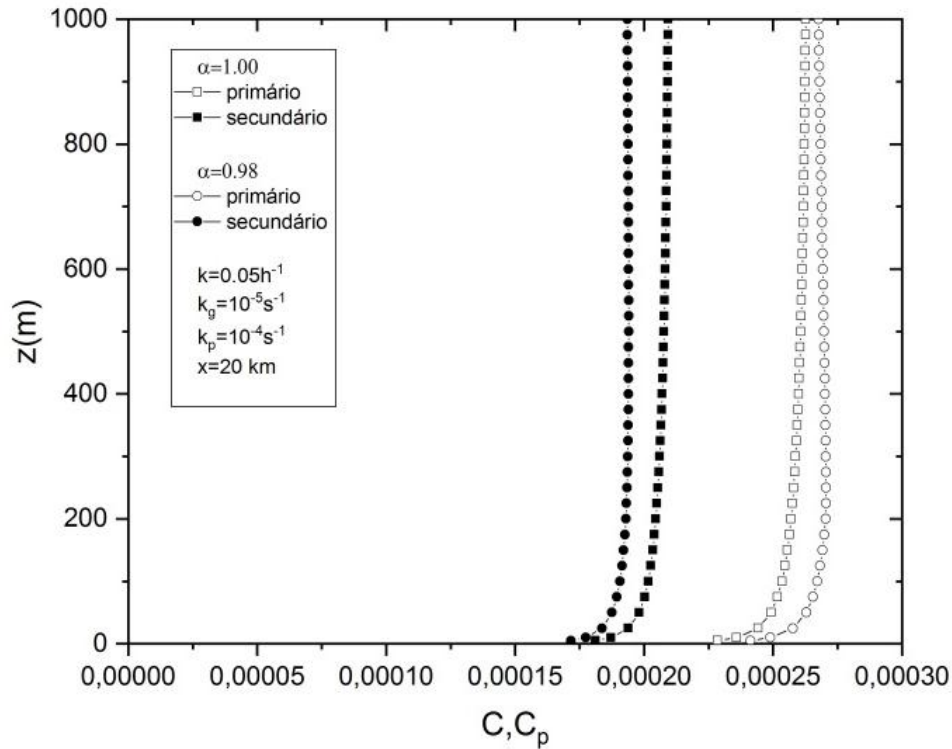


Figura 34 – Perfil vertical da concentração de poluentes primários e secundários para a distância de 20km com remoção por via úmida para várias ordens do derivado ($\alpha= 1,00$ e 0,98)



6.7 DISCUSSÕES

As simulações mostram uma influência explícita dos parâmetros na concentração de poluentes primários e secundários, além da ordem da derivada ter impacto na dispersão. Nesse ponto, é importante mencionar que a literatura mostra que as soluções analíticas de equações são de fundamental importância para a descrição e compreensão dos fenômenos, com especial atenção ao processo de dispersão atmosférica (PASQUILL; SMITH, 1983), já que nesse tipo de solução todos os parâmetros são expressos em forma matemática e a influência de parâmetros individuais na concentração de poluentes pode ser facilmente examinada (MOREIRA et al., 2005; MOREIRA et al., 2010). Além disso, soluções analíticas tornam mais simples obter um comportamento assintótico das soluções, que geralmente são difíceis de serem alcançados com soluções numéricas. No entanto, para lidar com situações mais realistas, é necessário mudar para métodos numéricos. As soluções analíticas são eficientes para muitas aplicações, que incluem a análise de fornecimento de cenários de poluentes, principais análises de sensibilidade para investigar os efeitos de parâmetros incluídos no transporte de poluentes, a extrapolação em grandes tempos e distâncias em que soluções

numéricas podem ser impraticáveis, como modelos de triagem para processos de transporte que não podem ser resolvidos com exatidão e para validação de soluções numéricas. Existem várias situações de poluição do ar que exigem o uso de modelos complexos de mesoescala para descrever adequadamente os processos de dispersão e representar os processos químicos e de emissão relevantes. Modelos complexos, como o modelo CMAQ (*Community Air Quality Multiscale*), foram projetados para simular a qualidade do ar, incluindo técnicas de última geração para modelar vários problemas de qualidade do ar. No entanto, em modelos complexos, cada vez mais processos, como circulações de brisas marítimas, ilhas de calor urbanas e ondas, são representados (SALVADOR et al., 2016). Esses modelos são frequentemente percebidos como “fechados” que não podem, sem dificuldade ou esforço, relatar a influência de processos individuais na qualidade do ar. Assim, para muitas aplicações científicas, as soluções analíticas têm utilidade na compreensão dos fenômenos de dispersão do ar e de alguns fenômenos da química do ar, mostrando sua utilidade na gestão ambiental.

Deve-se notar em relação aos métodos numéricos que além da discretização de domínio em um conjunto de pontos discretos exibidos em uma grade, todas as derivadas na equação advecção-difusão são aproximadas por um esquema de diferenças finitas (diferenças finitas, elementos finitos, etc.) (ALBANI et al., 2015). No entanto, a estabilidade e a convergência são as questões-chave no que se refere à solução numérica. Dependendo do esquema, a solução pode ter oscilação ou pico, e isso levará a conclusões errôneas em comparação com a física real. Além disso, os métodos numéricos impõem um grande número de cálculos e de passos usados na execução da integração. Por isso, é necessário ter uma solução estável e convergente com o consumo de tempo de processamento otimizado. Esse recurso também não aparece no método analítico, porque o caráter analítico da solução permite realizar o cálculo a qualquer distância (ou tempo). Isso garante o menor tempo computacional, bem como a menor influência do erro de arredondamento na precisão dos resultados do método, quando comparados com os números, porque, na prática, verifica-se que ele demanda menos operações matemáticas.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentada uma nova abordagem de modelagem da poluição do ar para lidar com a transformação gás-partícula usando derivadas fracionárias. A fim de calcular as concentrações dos poluentes primário e secundário, encontraram-se soluções para as equações de advecção-difusão bidimensional e tridimensional fracionárias no regime estacionário, que consideram as deposições seca e úmida, bem como a reação química de primeira ordem. Para tanto, realizou-se o desacoplamento de um sistema de equações, para que a concentração do poluente secundário fosse encontrada por meio de uma equação auxiliar. A partir das soluções do poluente primário e da equação auxiliar, foi possível determinar diretamente a concentração do poluente secundário. Para se obter as soluções de tais equações, utilizou-se o método ADMM e a transformada de Laplace, no caso bidimensional, e o método ADMM combinado com o método GITT para o caso tridimensional. A aplicação da abordagem ADMM consiste em dois passos: aproximação da difusividade dos vórtices e da velocidade do vento e aplicação da transformada de Laplace à equação advecção-difusão na variável x . Para a abordagem GITT, realiza-se a expansão da concentração como uma série de potências envolvendo as autofunções relacionadas ao problema auxiliar, nesse caso, o problema de Sturm Liouville, e a aplicação da transformada de Laplace na variável x . Nos dois casos, encontram-se as soluções semianalíticas do conjunto de equações lineares resultantes da aplicação da transformada de Laplace e obtém-se as concentrações de poluentes pela inversão da transformada de Laplace utilizando o método de Fixed-Talbot. As parametrizações usadas nas simulações representam o estado da arte na modelagem da dispersão de poluentes atmosféricos.

As simulações explicitam a influência dos parâmetros na concentração de poluentes primários e secundários; ademais, a ordem da derivada tem impacto na dispersão. Os aspectos físicos são consistentes, mostrando que o modelo representa bem o processo de dispersão, levando em consideração a transformação gás-partícula na presença de remoção seca e úmida. Observa-se que o efeito da derivada fracionária está relacionado com a dispersão anômala, diminuindo ou aumentando a concentração de acordo com a ordem da derivada. Com relação à concentração no nível do solo, do ponto de vista prático, reduzir a ordem da derivada resulta em diminuí-la mais lentamente com o aumento da distância para ambos os poluentes, considerando a remoção seca e úmida. Embora os modelos sejam instrumentos bastante sofisticados que refletem o estado atual do conhecimento sobre o transporte turbulento na

atmosfera, os resultados obtidos estão sujeitos a uma considerável margem de erro. Isso se deve a vários fatores, incluindo a incerteza da variabilidade intrínseca da atmosfera.

De fato, os modelos proporcionam valores expressos como uma média, isto é, um valor médio obtido pelo desempenho repetido de muitas experiências, enquanto as concentrações medidas são um valor único da amostra a que se refere a média do conjunto fornecida pelos modelos. Essa é uma característica geral da teoria da turbulência atmosférica e é uma consequência da abordagem estatística utilizada na tentativa de parametrizar o caráter caótico dos dados medidos. Uma solução analítica pode ser útil na avaliação dos desempenhos do modelo numérico (que resolvem numericamente a equação de advecção-difusão), de forma a comparar seus resultados, não apenas contra dados experimentais, mas, de maneira mais fácil, com a própria solução para verificar erros numéricos relacionados às incertezas apresentadas. A característica semianalítica e a simplicidade da solução do sistema acoplado reforçam que a metodologia proposta é robusta o bastante para simular a dispersão de poluentes considerando a conversão gás-partícula na atmosfera.

Finalmente, foram apresentadas as soluções das equações bidimensionais e tridimensionais de advecção-difusão em estado estacionário com derivada fracionária no termo advectivo, que pode ser aplicada em modelos para descrever a dispersão turbulenta de muitas grandezas escalares, tais como poluição atmosférica, material radioativo, calor e assim por diante. As soluções propostas também podem ser úteis para avaliar o desempenho de modelos numéricos de poluição atmosférica. No futuro, a abordagem poderá ser estendida às soluções tridimensionais dependentes do tempo, considerando também as derivadas fracionárias nos termos difusivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALAM, M. K.; SEINFELD, J. H.. Solution of the steady state, three-dimensional atmospheric diffusion equation for sulfur dioxide and sulfate dispersion from point sources. **Atmospheric Environment**, v. 15, p. 1221-1225, 1981.
- ALBANI, R. A. S.; DUDA, F.P.; PIMENTEL, L. C. G. On the modeling of atmospheric pollutant dispersion during a diurnal cycle: A finite element study. **Atmospheric Environment**, v. 118, p. 19-27, 2015.
- ALMEIDA, I. T. **Poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto**. (Dissertação de mestrado), Mestrado em Engenharia Mineral, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1999.
- ALMEIDA, S. M.; CANHA, N.; SILVA, A.; FREITAS, M. C.; PEGAS, P.; ALVES, C.; EVTYUGINA, M.; PIO, C. A. Children Exposure to Atmospheric Particles in Indoor of Lisbon Primary Schools. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 7594-7599, 2010.
- ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fonte, processos químicos de formação e composição química. **Química Nova**, v. 28, p. 859-870, 2005.
- ALVES, R. **Avaliação da qualidade do ar em escolas fundamentais da cidade de Colombo através de material particulado em suspensão e sua relação com a indústria de local**. (Dissertação de mestrado). Mestrado em Gestão Ambiental, Universidade Positivo. Curitiba, 2009.
- ANDERSON, J. O.; THUNDIYIL, J. G.; STOLBACH, A. Clearing the air: a review of the effects of particulate matter air pollution on human health. **Journal of Medical Toxicology**, v. 8, p. 166-175, 2012.
- ARYA, S. P. **Air Pollution Meteorology and Dispersion**. Oxford University Press, 1999.
- ARYA, S. P. **Introduction to micrometeorology**. Academic Press, 2001.
- ASSUNÇÃO, J. V., **Poluição atmosférica**. In: CASTELLANO, E. G., ed. Desenvolvimento sustentado: problemas e estratégias. São Paulo, Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1998. P. 271-308.
- ASTARITA, G.; WEI, J.; IORIO, G. Theory of dispersion, transformation and deposition of atmospheric pollution using modified green's functions. **Atmospheric Environment**, v. 13, p. 239-246, 1979.
- BAETENS, K.; HO, Q. T.; NUYTTENS, D.; DE SCHAMPHELEIRE, M.; ENDALEW, A. M.; HERTOOG, M. L. A. T. M.; NICOLAI, B.; RAMON, H.; VERBOVEN, P. A validated 2-D diffusion–advection model for prediction of drift from ground boom sprayers. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 1674-1682, 2009.
- BARAD, M. L. Project Prairie Grass, a field program in diffusion. **Geophysical Research Paper**, ed. 59, vol I e II, Bedford, 1958.

BERKOWICZ, R. R.; OLESEN, H. R.; TORP, U. The danish gaussian air pollution model (OML): description, test and sensitivity analysis in view of regulatory applications INTERNATIONAL TECHNICAL MEETING ON AIR POLLUTION MODELLING AND ITS APPLICATIONS, 15., 1986. St Louis, Nova Iorque. **Proceedings of the 15th Internatinal Technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Applications**, 1986.

BIANCONI, R.; TAMPONI, M. A mathematical model of diffusion from a steady source of short duration in a finite mixing layer. **Atmospheric Environment**, v. 27, p. 781-792, 1993.

BLACKADAR, A. K. **Turbulence and diffusion in the atmosphere: lectures in Environmental Sciences**. Springer-Verlag, 1997.

BULIGON, L. **Solução da equação de advecção-difusão unidimensional transiente para o estudo da dispersão de poluentes na Camada Limite Planetária**. (Dissertação de Mestrado), Mestrado em Matemática Aplicada, UFRGS, Porto Alegre, 2004.

BUSKE, D. **Analytical solution of the advection–diffusion equation by the GILTT method applied to atmospheric pollutant dispersion**. 63 folhas (Dissertação de mestrado), Mestrado em Engenharia Mecânica. UFRGS, Porto Alegre, 2004.

CAMARGO, R.F. **Cálculo fracionário e Aplicações** (tese de doutorado), Doutorado em Matemática. UNICAMP, Campinas, 2009.

CHEN, H. Chacterization of particles in the ambience of the high-tech industrial park of central Taiwan. **Aerosol and Air Quality Research**, Taiwan, v. 13, p. 699-708, jan 2013.

CHRYSIKOPOULOS, C. V.; HILDEMAN, L. M.; ROBERTS, P. V. A three-dimensional atmospheric dispersion-deposition model for emissions from a ground-level area source. **Atmospheric Environment**, v. 26A, p. 747-747, 1992.

COSTA, C. P. **Influência de efeitos não-locais na dispersão de poluentes na Camada Limite Planetária**. (Dissertação de mestrado), Mestrado em Matemática Aplicada. UFRGS, Porto Alegre, 2004.

COSTA, C. P. **Simulação da dispersão de poluentes através da solução da equação de advecção-difusão tridimensional transiente pela técnica GIADMT**. (Tese de doutorado), Doutorado em Engenharia Mecânica. UFRGS, Porto Alegre, 2007.

COSTA, C. P.; VILHENA, M. T.; MOREIRA, D. M.; TIRABASSI, T. Semi-analytical solution of the steady three-dimensional advection-diffusion equation in the PBL. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 5659-5669, 2006.

de SOUZA, P. A.; de MELLO, W. Z.; Evangelista, H.; Maldonado, J. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, 2006.

DEBNATH, L. Recent applications of fractional calculus to science and engineering. **International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences**, v. 54, p. 3413-3442, 2003.

DEGRAZIA, G.A.; MORAES, O. A model for eddy diffusivity in a stable boundary layer. **Boundary Layer Meteorology**, v. 58, p. 91-115, 1992.

DEGRAZIA, G. A.; RIZZA, U.; MANGIA, C.; TIRABASSI, T. Validation of a new turbulent parameterization for dispersion models in convective conditions. **Boundary-Layer Meteorology**, v. 85, p. 243–254, 1997.

DEGRAZIA, G. A.; MOREIRA, D. M.; VILHENA, M. T. Derivation of an eddy diffusivity depending on source distance for vertically inhomogeneous turbulence in a Convective Boundary Layer. **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, v. 40, p. 1233-1240, 2001.

DIETHELM, K. **The analysis of fractional differential equations: an application-oriented exposition using differential operators of caputo type**. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.

ESSA, K. S. M.; ETMAN, S. M.; EMBABY, M. New analytical solution of the dispersion equation. **Atmospheric Research**, v. 84, p. 337–344, jun 2007.

GONÇALVES, G. A.; QUADROS, R. S.; BUSKE, D. An Analytical Formulation for Pollutant Dispersion Simulation in the Atmospheric Boundary Layer. **Journal of Environmental Protection**, v. 4, p. 57-64, 2013.

FERREIRA NETO, P. V. **Desenvolvimento de um modelo de dispersão de poluentes para o estudo de impacto ambiental em fontes isoladas**. (Dissertação de mestrado), Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental, ULBRA, 2003.

GOULART, A. G. O.; LAZO, M. J.; SUAREZ, J. M. S.; MOREIRA, D. M. Fractional derivative models for atmospheric dispersion of pollutants. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 477, p. 9–19, jul 2017.

GRYNING, S. E.; LYCK, E. Atmospheric dispersion from elevated sources in an urban area: comparison between tracer experiments and model calculations. **American Meteorological Society**, v. 23, p. 651–660, 1984.

GRYANIK, V. M.; HARTMANN, J. A. Turbulence Closure for the Convective Boundary Layer Based on a Two-Scale Mass-Flux Approach. **American Meteorology Society**, v. 42, p. 2729-22749, 2002.

GUERRERO, J. S. P.; PIMENTEL, L. C. G.; OLIVEIRA-JÚNIOR, J. F.; HEILBRON FILHO, P. F. L.; ULKE, A. G. A unified analytical solution of the steady-state atmospheric diffusion equation. **Atmospheric Environment**, v. 55, p. 201-212, 2012.

GUERRERO, J. S. P.; PIMENTEL, L. C. G.; SKAGGS, T. H. Analytical solution for the advection–dispersion transport equation in layered media. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 2013.

HANNA, S. R. Applications in air pollution modeling. **Atmospheric Turbulence and Air Pollution Modeling**. v. I, D. Reidel Publishing, p. 275-310, 1982.

HINZE, J. O. **Turbulence**. Mc Graw Hill, 1975.

IONESCU, C.; LOPES, A.; COPOT, D.; MACHADO, J. A. T.; BATES, J. H. T. The role of fractional calculus in modeling biological phenomena: a review. **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, v. 51, p. 141-159, out 2017.

IPCC, 2007. **The Physical Science Basis, Contributions of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge University Press, New York, USA.

IRWIN, J. S. A theoretical variation of the wind profile power-law exponent as a function of surface roughness and stability. **Atmospheric Environment**, p. 191-194, v. 13.

JUODIS, L.; FILISTOVIC, V.; MACEIKA, E.; REMEIKIS, V. Analytical dispersion model for the chain of primary and secondary air pollutants released from point source. **Atmospheric Environment**, p. 216-226, v. 128.

LEE, H. Three-dimensional analytical models suitable for gaseous and particulate pollutant transport, diffusion, transformation and removal. **Atmospheric Environment**, v. 19, p. 1951-1957, 1985.

LIN, J. S.; HILDEMAN, L. M. A generalised mathematical scheme to analytically solve the atmospheric diffusion equation with dry deposition. **Atmospheric Environment**, v. 31, p. 59-71, jan 1997.

NARESH, R.; SUNDAR, S.; SHUKLA, J. B. Modeling the removal of primary and secondary pollutants from the atmosphere of a city by rain. **Applied Mathematics and Computation**, v. 179, p. 282-295, ago 2006.

MANGIA, C.; MOREIRA, D. M.; SCHIPA, I.; DEGRAZIA, G.A.; TIRABASSI T.; RIZZA, U. Evaluation of a new eddy diffusivity parameterization from turbulent Eulerian spectra in different stability conditions. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 67-76, jul 2002.

MARTINS, C. R.; PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A., ANDRADE, J. B. **Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre: a importância na química da atmosfera**. UFBA, 2003.

MASSMAN, W. J. An Analytical One-Dimensional Model of Momentum Transfer by Vegetation of Arbitrary Structure. **Boundary Layer Meteorology**, v. 83, p. 407-421, abr 1997.

MEERSCHAERT, M. M.; TADJERAN, C. Finite difference approximations for fractional advection-dispersion flow equations. **Journal of Computational and Applied Mathematics**, v. 172(1), p. 65-77, 2004.

MONIN, A. S.; OBUKOV, A. M. Basic laws of turbulent mixing in the ground layer of the atmosphere. **Trudy Geofiz**, v. 24 (151). Geophysics Institute, National Academy of Science, p. 163-187, 1954.

MOONEY, C. J.; WILSON, J. D. Disagreements between gradient-diffusion and Lagrangian stochastic dispersion models, even for surface near the ground. **Boundary Layer Meteorology**, v. 64, p. 291-296, jun 1993.

MOREIRA, D. M. **Comparação entre um modelo gaussiano atualizado e a equação de difusão no cálculo da concentração superficial de poluentes na camada limite convectiva: o caso de fontes pontuais contínuas elevadas.** (Dissertação de Mestrado), Mestrado em Física, UFSM, 1996.

MOREIRA, D. M.; VILHENA, M.T.; TIRABASSI, T.; CARVALHO, J. C. A semi-analytical model for the Tritium dispersion simulation in the PBL from the ANGRA I nuclear power plant. **Ecological Modelling**, v. 189(3-4), p. 413-424, dez 2005.

MOREIRA, D. M.; VILHENA, M. T.; TIRABASSI, T.; COSTA, C. P. Simulation of pollutant dispersion in the atmosphere by the Laplace transform: the ADMM approach. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 177, p. 285-297, nov 2006.

MOREIRA, D. M.; VILHENA, M. T. **Air pollution and turbulence: modeling and applications.** CRC Press, Boca Raton, Florida, 2009.

MOREIRA, D. M.; TIRABASSI, T.; VILHENA, M. T.; GOULART, A. G. A multi-layer model for pollutant dispersion with dry deposition to the ground. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 1859-1865, 2010.

MOREIRA, D. M.; MORAES, A. C.; GOULART, A. G.; ALBUQUERQUE, T. T. A contribution to solve the atmospheric diffusion equation with eddy diffusivity depending on source distance. **Atmospheric Environment**, v. 83, p. 254-259, 2014.

MOREIRA, D. M. MORET, M. A new direction in the atmospheric pollutant dispersion inside of the Planetary Boundary Layer. **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, v. 57(1), p. 185-192, jun 2018.

MOREIRA, D. M.; DOS SANTOS, C. A. G.. New approach to handle gas-particle transformation in air pollution modelling using fractional derivatives. **Atmospheric Pollution Research**, v. 1, p. 1-10, 2019.

MOURA, A.; VILHENA, M.; DEGRAZIA, G. Solução analítica para a dispersão vertical turbulenta em uma camada limite estável. **Proceedings of COBEM**, 1995.

NIEUWSTADT, F. T. M.; HAAN, B. J. An analytical solution of one-dimensional diffusion equation in a non-stationary boundary layer with an application to inversion rise fumigation. **Atmospheric Environment**, v. 15, p. 845-851, 1981.

NASCIMENTO, E. S.; MOREIRA, D. M.; ALBUQUERQUE, T. T. A. The development of a new model to simulate the dispersion of rocket exhaust clouds. **Aerospace science and technology**, v. 69, p. 298-312, 2017.

NASCIMENTO, E. S.; SOUZA, N. B. P.; KITAGAWA, Y. K. L.; MOREIRA, D. M. Simulated dispersion of the gas released by the SpaceX Falcon 9 rocket explosion. **Journal of spacecraft and rockets**, v. 55, p. 1-9, 2018.

PAULSEN, C. A. The mathematical representation of wind and temperature profiles in a unstable atmospheric surface layer. **Journal of Applied Meteorology**, v. 9, p. 857–861, 1975.

PANOFSKY, H. A.; DUTTON, J. A. **Atmospheric Turbulence**. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1984, 397p.

PARK, Y.; BAIK, J. Analytical solution of the advection-diffusion equation for a ground-level finite area source. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 9063-9069, fev 2008.

PASQUILL, F.; SMITH, F. B. **Atmospheric Diffusion**, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1983, 437p.

PEREZ-GUERRERO, J. S.; PIMENTEL, L. C. G.; ULKE, A. G.; OLIVEIRA-JUNIOR, J. F.; HEILBRON FILHO, P. F. L. A unified analytical solution of the steady-state atmospheric diffusion equation. **Atmospheric Environment**, v. 55, p. 201-212, 2012.

PIMENTEL, L. C. G.; PEREZ-GUERRERO, J. S.; ULKE, A. G.; DUDA, F. P.; HEILBRON FILHO, P. F. L. Assessment of the unified analytical solution of the steady-state atmospheric diffusion equation for stable conditions. **The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 470, jul 2014.

PODLUBNY, I. **Fractional differential equations**. Academic Press, 1999, 340p.

RIZZA, U.; CARVALHO, J. C.; MOREIRA, D. M.; MORAES, M. R.; GOULART, A. G. A global analysis of the atmospheric pollutant modeling. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 22, n. 1, p. 1-9, 2007.

SALVADOR, N.; REIS, N. C.; SANTOS, J. M.; ALBUQUERQUE, T. T. A.; LORIATO, A. G.; DELBARRE, H.; AUGUSTIN, P.; SOKOLOV, A.; MOREIRA, D. M. Evaluation of weather research and forecasting model parametrizations under sea-breeze conditions in a North Sea coastal environment. **Journal of Meteorological Research**, v. 30, p. 998-1018, jan 2017.

SCHUMER, R.; MEERSCHAERT, M. M.; BAEUMER, B. Fractional advection-dispersion equations for modeling transport at the Earth surface. **Journal of Geophysical Research**, v. 114, p. 2156-2202, dez 2009.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. Hoboken, Wiley, 1997, 1326p.

SHARAN, M.; MODANI, M. A two-dimensional analytical model for the dispersion of air-pollutants in the atmosphere with a capping inversion. **Atmosphere Environment**, v. 40, p. 3479–3489, 2006.

SHARAN, M.; KUMAR, P. An analytical model for crosswind integrated concentrations released from a continuous source in a finite atmospheric boundary layer. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2268–2277, 2009.

SHUKLA, J. B.; CHAUHAN, R. S. Unsteady state dispersion of air pollutant from a time dependent point source forming a secondary pollutant. **Atmosphere Environment**, v. 11, p. 2573-2578, 1988.

SIPILA, M.; BERNDT, T.; PETAJA, T.; BRUS, D.; VANHANEN, J.; STRATMANN, F.; PATOKOSKI, J.; MAULDIN, R. L.; HYVARINEN, A. P.; LIHAVAINEN, H.; KULMALA, M. The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation. **Science**, v. 327, p. 1243–1246, 2010.

STORCH, R. B.; PIMENTEL, L. C. G. **Desenvolvimento de um modelo euleriano de dispersão atmosférica via gitt e modelos algébricos para os fluxos**. III Workshop de Micrometeorologia, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2003.

STRANGER, M. **Characterisation of health related particulate and gasphase compounds in multiple indoor and outdoor sites in flanders**. (Tese de Doutorado). University of Antwerp, 2005.

STROUD, A. H.; SECREST, D. **Gaussian quadrature formulas**. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, Nova Jersey, 1966.

STULL, R. B. **An Introduction to Boundary Layer Meteorology**. Kluwer Academic Publishers, London, 1988.

TALBOT, A. The accurate numerical inversion of Laplace transforms. **Journal of the institute of mathematics and its applications**, v. 23, p. 97-120, 1979.

TANGERMANN, G. Numerical simulations of air pollutant dispersion in a stratified planetary boundary layer. **Atmospheric Environment**, v. 12, p. 1365–1369, 1978.

TENNEKES, H. **First course in turbulence**. Massachusetts Institute Technology Press, Massachussets, 1972.

TIRABASSI, T.; TAGLIAZUCCA, M.; ZANNETI, P. A non-gaussian plume dispersion model: description and evaluation against tracer measurements. **JAPCA**, v. 36, p. 592-596, 1986.

TIRABASSI, T.; TAGLIAZUCCA, M.; GALLIANI, G. Easy to use air pollution model for turbulent shear flow. **Environmental Software**, v. 2, p. 37-44, 1987.

TIRABASSI, T.; TIESI, A.; BUSKE, D.; VILHENA, M. T.; MOREIRA, D. M. Some characteristics of a plume from a point source based on analytical solution of the two-dimensional advection–diffusion equation. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2221–2227, 2009.

VILHENA, M. T.; BARICHELLO, L. B. A new analytical approach to solve the neutron transport equation. **Kernteknik**, v. 56, n. 5, p. 334-336, 1991.

VILHENA, M. T. C. P.; COSTA, C. P.; MOREIRA, D. M.; TIRABASSI, T. A semi-analytical solution for the three-dimensional advection–diffusion equation considering non-local turbulence closure. **Atmospheric Research**, v. 90, n. 1, p. 63-69, 2008.

VILHENA, M. T.; RIZZA, U.; DEGRAZIA, G. A.; MANGIA, C.; MOREIRA, D. M.; TIRABASSI, T. An analytical air pollution model: development and evaluation. **Contributions to Atmospheric Physics**, v. 71, n. 3, p. 315-320, 1998.

YEH, G.; HUANG, C. Three-dimensional air pollutant modelling in the lower atmosphere. **Boundary Layer Meteorology**, v. 9, p. 381-390, 1975.

WANG, Q.; ZHUANG, G.; LIU, T.; LIN, Y.; DENG, C.; FU, Q.; FU, J.; CHEN, J.; ZHANG, W.; YIMING, M. Evolution of particulate sulfate and nitrate along the Asian dust pathway secondary transformation and primary pollutants via long-range transport. **Atmospheric Research**, v. 169, p. 86-95, 2016.

WILLEKE, K; BARON, P. A. **Aerosol measurement: principles techniques and applications**. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1993.

World Health Organization. **Air quality guidelines for Europe**. Copenhagen, WHO, 1987.

WORTMANN, S.; VILHENA, M. T.; COTTA, R. M.; MOREIRA, D. M. On the simulation of pollutant dispersion in atmosphere by the GILTT. **Water Air and Soil Pollution**, v. 177, n. 1, p. 411-439, 2005.

WORTMANN, S.; VILHENA, M. T.; MOREIRA, D. M.; BUSKE, D. A new analytical approach to simulate the pollutant dispersion in the PBL. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 2171–2178, 2005.

ZASLAVSKY, G. Fractional kinetic equation for Hamiltonian chaos, chaotic advection, tracer dynamics and turbulent dispersion. **Physica D**, v. 76, p. 110–122, 1994.